N° d'ordre au C.N.R.S.
AO 11527

THÈSE

PRÉSENTÉE

A LA FACULTÉ DES SCIENCES

DE L'UNIVERSITÉ DE ROUEN

pour obtenir

LE TITRE DE DOCTEUR - INGENIEUR

par

Christian LERICHE

SYNTHESE ET ETUDE DE COPOLYCONDENSATS SEQUENCES
RENFERMANT DES SEQUENCES POLYBUTADIENES

Soutenue le 20 JUIN 1975

M. C. CAULLET,	Président
M. A. UNANUE,	Examinateur
M. E. MARECHAL,	Rapporteur
M. C. MICHAUD,	Membre Invité.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41544702_0011

N° d'ordre au C.N.R.S.
AO 11527

THÈSE

PRÉSENTÉE

A LA FACULTÉ DES SCIENCES
DE L'UNIVERSITÉ DE ROUEN

pour obtenir

LE TITRE DE DOCTEUR - INGENIEUR

par

Christian LERICHE

SYNTHESE ET ETUDE DE COPOLYCONDENSATS SEQUENCES
RENFERMANT DES SEQUENCES POLYBUTADIENES

Soutenue le 20 JUIN 1975

M. C. CAULLET,	Président
M. A. UNANUE,	Examinateur
M. E. MARECHAL,	Rapporteur
M. C. MICHAUD,	Membre Invité.

UNIV.
LEIDEN
BIBL.

Je remercie Monsieur DARRIGO, Directeur de l'Institut National Supérieur de Chimie Industrielle de ROUEN de m'avoir permis de réaliser ces travaux dans son établissement.

Je prie Monsieur MICHAUD, Chef de Section du Centre du Commissariat à l'Energie Atomique de VAUJOURS d'accepter l'expression de ma gratitude pour l'intérêt qu'il a porté à mes travaux, pour avoir accepté de faire partie de mon jury et pour l'aide matérielle qu'il m'a apportée.

Je remercie Monsieur le Professeur CAULLET d'avoir bien voulu présider mon jury.

Je tiens à témoigner à Monsieur UNANUE toute ma reconnaissance pour s'être intéressé à cette étude en acceptant d'être membre de mon jury.

J'exprime à Monsieur MARECHAL toute ma reconnaissance pour m'avoir guidé et conseillé pendant ces trois années de recherches.

Je remercie Messieurs ADENIS, POHIER et RICHOUX qui m'ont continuellement aidé en effectuant les analyses nécessaires à la bonne compréhension de ce travail.

Mes remerciements vont également à tous mes camarades de laboratoire pour l'ambiance chaleureuse de travail qu'ils ont contribué à créer.

S O M M A I R E

INTRODUCTION

I - GENERALITES

I.1. Plastification par adjonction d'un produit au polymère (plastification externe)

I.1.1. Définition de la plastification

I.1.2. Caractéristiques exigées d'un plastifiant

I.1.3. Mode d'action et effets sur le polymère modifié

I.2. Modification de la définition du polymère

I.2.1. La modification chimique

I.2.1.1. Copolymères statistiques

I.2.1.2. Copolymères greffés

I.2.1.3. Copolymères séquencés

I.2.2. Méthodes générales d'accès aux principaux types de copolymères

I.2.2.1. Préparation de copolymères statistiques

I.2.2.2. Préparation de copolymères séquencés

I.2.2.3. Préparation de copolymères greffés

I.2.2.4. Interdépendance des différents types de polymères

I.2.3. Synthèse d'oligomères à extrémités réactives

I.2.3.1. Synthèse d'oligomères à extrémités réactives par polycondensation

I.2.3.2. Synthèse d'oligomères par modification d'extrémités réactives

I.3. Modification des propriétés obtenue par copolymérisation

II - LES OLIGOMERES

II.1. Structures et propriétés

II.1.1. Hycars

II.1.1.1. Introduction

II.1.1.2. Analyse RMN

II.1.1.3. Analyse IR

II.1.1.4. Analyse sur chromatographie sur gel perméable

II.1.1.5. Dosage des fonctions terminales

II.1.1.6. Analyse thermique différentielle

II.1.2. Les polyesters

II.1.2.1. Introduction

II.1.2.2. Dosage des extrémités

II.1.2.3. Détermination des masses molaires moyennes par taunométrie

II.1.2.4. Analyses sur chromatographie sur gel perméable

II.1.2.5. Analyses viscosimétriques

II.1.2.6. Analyses RMN

II.1.2.7. Analyses IR

II.1.2.8. Analyse thermique différentielle

II.1.2.9. Analyses thermogravimétriques

II.1.3. Les polysulfones

II.1.3.1. Introduction

II.1.3.2. Analyses IR

II.1.3.3. Analyses taunométriques

II.1.3.4. Analyses RMN

II.1.3.5. Analyse thermique différentielle

II.1.4. Les polysiloxanes

II.1.4.1. Introduction

II.1.4.2. Caractéristiques

II.2. Modifications des extrémités

II.2.1. Synthèse du chlorure d'acide de 1'hycar

II.2.2. Modification des extrémités du polysulfone

II.2.2.1. Terminaisons diphénolates

II.2.2.2. Terminaisons diépoxy

II.2.2.3. Analyses des produits modifiés

II.2.2.3.1. Analyses RMN

II.2.2.3.2. Analyses taunométriques

II.2.2.3.3. Analyses GPC

II.2.3. Modification des extrémités des polysiloxanes

II.2.3.1. Terminaisons dichlorées

II.2.3.2. Terminaisons diméthylaminées

III - POLYCONDENSATION

III.1. Hycar-polyadipate d'hexane diol-1,6

III.1.1. Etudes préliminaires

III.1.1.1. Essais préliminaires relatifs au choix de la méthode de polycondensation

III.1.1.2. Influence de la durée de la réaction sur la viscosité intrinsèque du copolycondensat à température constante

III.1.1.3. Influence de la température de réaction sur la viscosité intrinsèque à temps constant

III.1.1.4. Influence de la stoechiométrie

III.1.1.5. Analyses des composés obtenus

III.1.1.6. Détermination des coefficients de Mark-Houwink

III.1.2. "Les plans d'expériences" - Annexe 1

III.1.3. Application à la recherche de l'influence des facteurs dans le cas de la réaction hycar-polyester

III.1.3.1. Définition des facteurs et des niveaux

III.1.3.2. Matrice d'expérience et des effets

III.1.3.3. Analyse des résultats

III.1.4. Résultats ne découlant pas directement du plan d'expériences

III.1.4.1. Détail des mesures effectuées

III.1.4.2. Recherche des coefficients de Mark-Houwink

III.1.4.3. Analyse thermique

III.1.4.4. Essai d'interprétation morphologique

III.1.5. Conclusion

III.2. Hycar - Polysulfone

III.2.1. Différents types de réactions utilisées

III.2.1.1. Chlorure d'acide de l'hycar-polysulfone à terminaisons bisphénolate de sodium

III.2.1.2. Hycar-polysulfone à terminaisons diépoxy (DGEPS)

III.2.1.3. Condensation hycar-polysulfone par le phosgène

III.2.2. Caractérisation et étude des composés

III.2.2.1. Composés hycar-DGEPS

III.2.2.2. Composés hycar-polysulfone par le phosgène

III.3. Analyses mécaniques

IV - CONCLUSION

ANNEXE I : Plan d'Expériences

ANNEXE II : Partie Expérimentale

BIBLIOGRAPHIE

I N T R O D U C T I O N

Depuis quelques années, les méthodes de modification des polymères fondamentaux ont pris une importance considérable, et de plus en plus ce sont des structures très élaborées qui apparaissent dans les nouveaux matériaux.

Ces modifications ont pour avantages de donner des matériaux présentant de nouvelles propriétés et préparés le plus souvent à partir de monomères déjà existants.

Il est possible de modifier les propriétés d'un polymère par différentes méthodes que nous classerons en deux grandes catégories :

- méthodes dites externes qui ne modifient pas la structure de la chaîne,
- méthodes internes qui la modifient.

1) Méthodes externes :

a) addition au polymère par mélange de composés de faibles masses molaires, minéraux ou organiques, appelés adjuvants.

b) mélanges de plusieurs polymères entre eux (alliages).

2) Méthodes internes :

a) modification de la stéréorégularité.

b) copolymérisation des monomères correspondant avec d'autres monomères, de façon à obtenir un copolymère dont la structure sera statistique ou contrôlée.

c) modification chimique de ce polymère allant de la substitution de certains groupes au greffage proprement dit.

Ces différentes méthodes ont fait l'objet de nombreuses études; nous avons, dans ce travail, essayé d'obtenir des polybutadiènes à propriétés modifiées, en associant dans une même chaîne des séquences polybutadiènes et des séquences d'un autre polymère, flexible ou rigide. Ces structures ont été obtenues par mise en réaction d'oligomères à extrémités réactives convenablement choisies.

Les produits que nous avons préparés sont donc des polymères séquences dont une séquence est le polybutadiène, l'autre étant obtenue par polycondensation. Les séquences que nous avons associées au polybutadiène appartiennent aux classes suivantes de polymères :

- Polyesters
- Polysulfones
- Polysiloxanes.

Avant d'entrer dans le détail de notre travail, nous allons, dans un chapitre de généralités, donner un certain nombre de précisions sur l'ensemble des méthodes internes et externes que nous venons d'énumérer.

I - G E N E R A L I T E S

I.1. PLASTIFICATION PAR ADJONCTION D'UN PRODUIT AU POLYMERE

(Plastification externe)

L'addition de produits de faibles masses molaires à des polymères est une modification couramment employée dans l'industrie. L'introduction de ces produits peut avoir des effets différents selon leur nature. On distingue :

* les stabilisants, tels que les antioxydants les absorbeurs de radiations ultra-violettes...
* les agents de transformation : agents de greffage, accélérateurs, activeurs... qui mettent le polymère en condition pour subir une transformation interne sans la réaliser eux mêmes.
* les colorants
* les lubrifiants
* les charges
* les plastifiants

etc...

Les plus importants sont les stabilisants, les charges et les plastifiants, qui nous ont particulièrement intéressés puisqu'ils modifient les propriétés d'usage des polymères.

Ces trois types de produits doivent être permanents, stables et inertes et conférer à un polymère la propriété attendue de leur addition. Nous nous sommes intéressés plus particulièrement aux plastifiants pour montrer à titre d'exemple quels résultats on peut attendre de l'adjonction de ce type de produit dans un polymère.

I.1.1. Définition de la plastification

La définition d'un plastifiant, adoptée en 1951 par "l'International Union of Pure and Applied Chemistry" est la suivante :

"Un plastifiant est une substance incorporée à un matériau pour accroître sa flexibilité, son extensibilité et faciliter sa mise en oeuvre.

Un plastifiant peut réduire la viscosité élastique, abaisser la température de transition du deuxième ordre, ou abaisser la module d'élasticité du produit."

Le terme "incorporée" ne précise pas de quelle manière l'additif est introduit, par mélange ou par réaction.

Cependant, compte tenu du plan que nous avons adopté, dans cette partie (I.1.), nous nous limiterons à la plastification par mélange dite encore plastification externe.

I.1.2. Caractéristiques exigées d'un plastifiant

Les propriétés d'un plastifiant définies par RICHTIE (1) sont les suivantes :

* Il doit conférer au polymère une ou plusieurs des propriétés énumérées précédemment (I.1.1.).
* Il doit être compatible avec le polymère.
* Il doit avoir un effet durable, c'est-à-dire rester dans le polymère (permanence). De la permanence de la plastification découlent les exigences suivantes vis-à-vis du plastifiant :
  - non volatif dans les conditions d'emploi
  - non extractible (par les milieux avec lesquels il est en contact)
  - non réactif avec ces milieux et avec le polymère quelles que soient les conditions d'utilisation

* Il doit posséder une bonne résistance à la flamme et être thermiquement stable dans les conditions d'emploi qui font intervenir : la température et la durée dans le temps.

* En principe, les propriétés particulières telles que l'ingifugation, l'antistatisme, sont amenées par des produits spéciaux (ignifugeants, etc...). Cependant, on observe actuellement une certaine tendance à demander à un même additif d'amener plusieurs propriétés. C'est pourquoi, dans certains cas, il est demandé à un plastifiant d'augmenter le caractère ignifuge du matériau par exemple.

* Il doit être économiquement utilisable, ce qui suppose un prix de revient en proportions avec celui du polymère, une quantité à utiliser qui soit raisonnable et une technique de plastification et de travail du matériau modifié qui ne soit pas prohibitive.

Toutes ces conditions pouvant rarement être réunies dans leur totalité, le choix d'un plastifiant résulte toujours plus ou moins d'un compromis.

Les plastifiants peuvent être utilisés avec tous les types de polymères, linéaires, branchés, réticulés (à condition que la réticulation n'empêche pas toute pénétration).

I.1.3. Mode d'action et effets sur le polymère modifié

Un plastifiant agit en donnant une plus grande liberté aux chaînes du polymère auquel il est ajouté. Il diminue les interactions entre chaînes quelles qu'elles soient ; en général, il existe des zones préférentielles de fixation du plastifiant.

L'effet de la plastification est, rappelons le, d'abaisser la température de transition, de réduire le module d'élasticité, d'abaisser les contraintes en traction, d'augmenter l'allongement à la rupture.

La courbe (a) montre l'effet de l'augmentation du taux de plastifiant dans un polymère sur son module d'élasticité. Les courbes (b) et (c) montrent l'effet du taux de "butylcarbytol", nom commercial de l'éther monobutylique du diéthylèneglycol ($C_4H_9 - O - CH_2 - CH_2 - O - CH_2 - CH_2 - OH$), sur les propriétés d'un polystyrène qu'il plastifie : aucun effet de plastification n'apparaît avant que les chaînes soient suffisamment éloignées pour permettre une libre rotation.

I.2. MODIFICATION DE LA DEFINITION DU POLYMERE

Au lieu d'ajouter un produit au polymère, on peut lui faire subir une modification structurale :

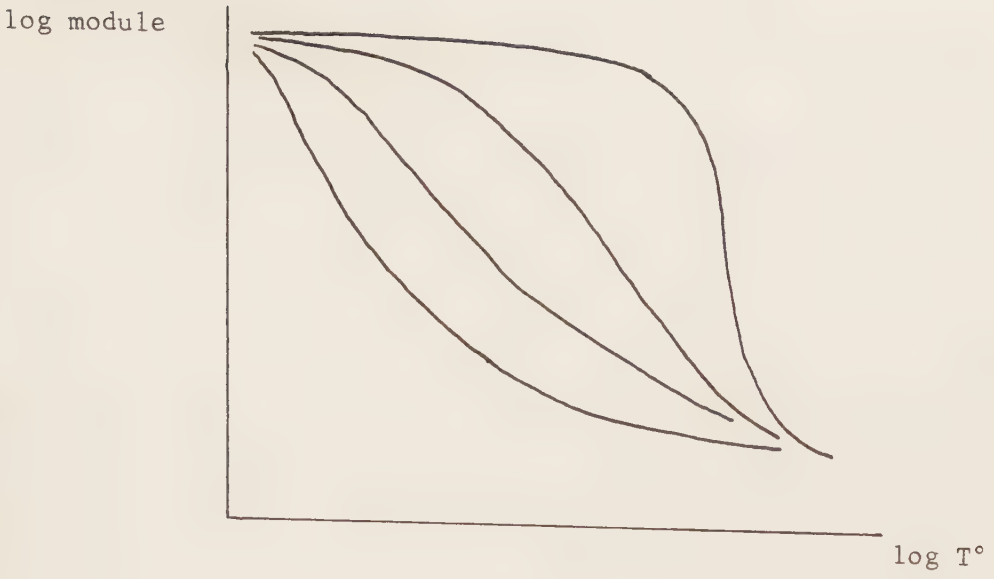
- changement du degré de polymérisation
- modification chimique :
  - * substitution
  - * greffage
  - * séquençage

Il est possible d'utiliser ces opérations pour modifier les propriétés d'un polymère dans le même sens que par une plastification. Cependant il faut bien se garder d'en conclure qu'une de ces transformations amènera forcément un effet de plastification; ce peut être le résultat inverse qui sera obtenu, c'est-à-dire, une augmentation de la rigidité.

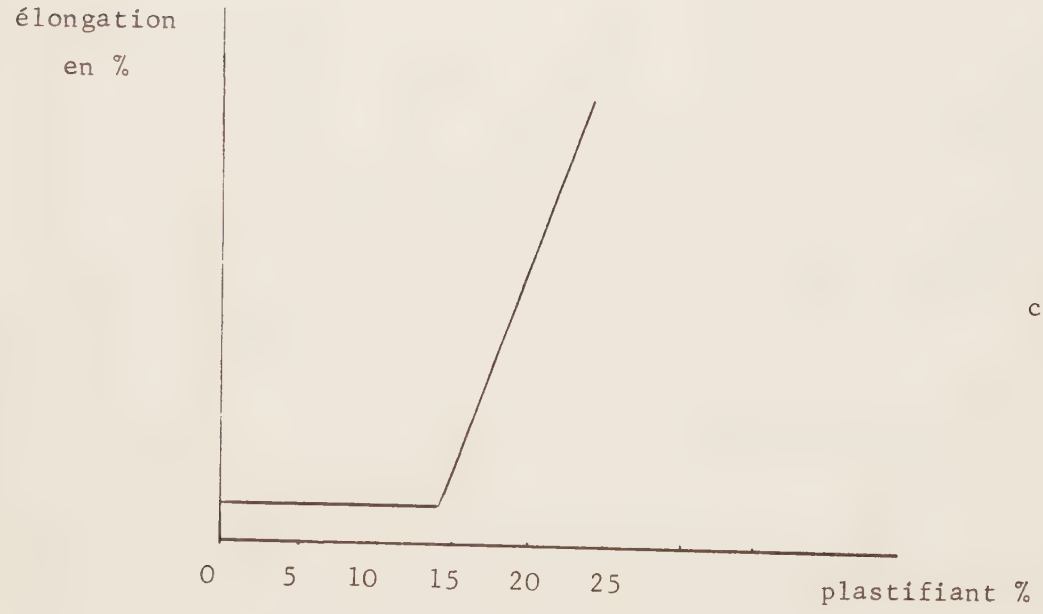
I.2.1. La modification chimique

Nous savons que l'on appelle copolymère toute structure macromoléculaire mettant en jeu des motifs monomères appartenant au moins à deux espèces différentes.

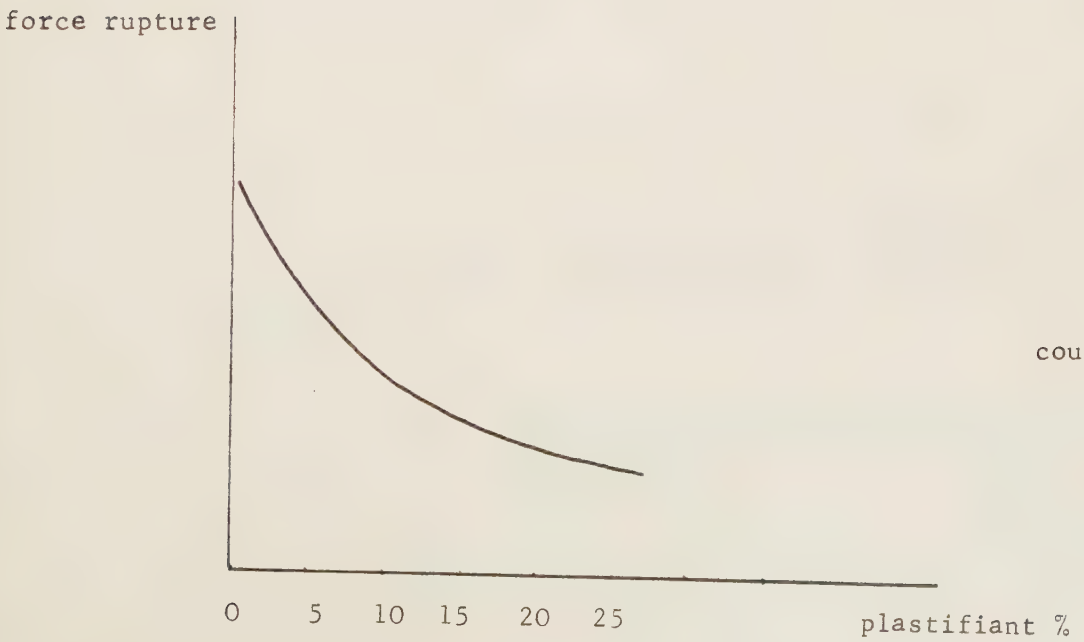
Nous rappelons que les copolymères se divisent en trois classes principales :



courbe (a)



courbe (b)



courbe (c)

- copolymères statistiques
- copolymères séquencés

I.2.1.1. Copolymères statistiques

Les copolymères statistiques s'obtiennent par polymérisation simultanée d'au moins deux monomères en mélange.

Si les deux monomères sont difonctionnels, on obtiendra un copolymère statistique linéaire. Si, au moins l'un d'entre eux a une fonctionnalité supérieure à 2, la polymérisation du mélange amènera la formation d'un copolymère branché et probablement réticulé. Un tel polymère n'entre cependant pas dans la catégorie des copolymères greffés, car la chaîne principale et les branchements renfermeraient des motifs monomères des deux espèces alors que dans un copolymère greffé, l'un des motifs doit constituer la chaîne principale et l'autre les ramifications. Ces remarques restent valables pour un copolycondensat.

I.2.1.2. Copolymères greffés

Ils sont constitués par une chaîne principale appelée tronc et par des chaînes latérales appelées greffons. Le tronc est en général constitué par un homopolymère, mais il peut très bien être un copolymère statistique ou séquencé. Cette remarque reste valable pour les greffons.

I.2.1.3. Copolymères séquencés

Ils sont linéaires et contiennent un certain nombre de séquences contenant chacune un nombre plus ou moins grand de motifs monomères.

I.2.2. Méthodes générales d'accès aux principaux types de copolymères

Nous rappelons que les méthodes dont dispose le chimiste

pour créer une structure macromoléculaire sont les suivantes :

- Polymérisation qui, selon la nature de l'amorceur et du monomère, pourra être radicalaire, anionique, cationique ou ionique de coordination. Elle consiste en la réunion de monomères rendus actifs par ouverture d'une double liaison multiple ou d'un cycle.
- Polycondensation qui implique une addition accompagnée d'élimination.
- Polyaddition qui consiste en la réunion de monomères sans élimination mais avec déplacement d'atomes d'un motif à l'autre.
- Substitution ou addition de petites molécules ou d'oligomères sur un polymère en utilisant les groupes réactifs situés dans sa chaîne.

Ces différentes méthodes peuvent être utilisées soit séparément, soit en association pour aboutir aux différents types de copolymères que nous venons de définir.

I.2.2.1. Préparation de copolymères statistiques

Comme nous l'avons déjà dit ils seront obtenus par polymérisation, polycondensation ou polyaddition de plusieurs monomères simultanément présents dans le bain réactionnel.

I.2.2.2. Préparation de copolymères séquencés

a) sans synthèse préalable des séquences : il s'agit essentiellement de la polymérisation anionique qui utilise la stabilité des anions terminaux.

b) après synthèse préalable des séquences, la première étape consiste à synthétiser par une

des méthodes décrites précédemment, des oligomères réactifs à extrémités fonctionnelles ou pouvant être modifiées pour le devenir. La seconde étape consiste en la réunion de ces séquences par polyaddition ou polycondensation.

I.2.2.3. Préparation des copolymères greffés

On opère par modification d'un polymère tronc sur lequel on peut faire croître des greffons à partir de centres actifs amorçant la polymérisation d'un ou plusieurs monomères ; ceci constitue d'ailleurs la méthode la plus fréquemment utilisée. On peut au contraire fixer, par polycondensation ou polyaddition, des greffons préparés à l'avance et dont une des extrémités est susceptible de réagir avec certaines fonctions du tronc.

Ces fonctions auront été introduites lors de la synthèse du tronc ou par modification ultérieure.

I.2.2.4. Interdépendance des différents types de polymères

Par modification ultérieure, en particulier au moment de la mise en oeuvre, un type de copolymère pourra être partiellement transformé en un autre. Ainsi, le recuit d'un copolycondensat séquencé pourra être marqué par un retour à un caractère statistique dû à des réactions d'interchange. De la même façon, le calendrage ou l'extrusion d'un mélange d'homopolymères pourra aboutir à la formation partielle de copolymères statistiques et séquencés qui évolueront, si le traitement est prolongé, vers des structures de plus en plus statistiques.

Dans l'ensemble de ce travail, nous verrons que les copolycondensats séquencés obtenus par polycondensation ou polyaddition d'oligomères à extrémités réactives ont un rôle particulièrement

important. C'est pourquoi nous allons consacrer une partie de cette étude générale à la synthèse des oligomères à extrémités réactives.

I.2.3. Synthèse d'oligomères à extrémités réactives

Notons tout d'abord qu'un certain nombre d'auteurs les désignent sous le nom de "polymères liquides". Nous estimons que cette appellation est à rejeter parce que beaucoup trop limitative.

Les oligomères à extrémités réactives peuvent être obtenus :

- Par polymérisation, le plus souvent anionique (ex : polybutadiène à extrémités acides). Cependant, plus récemment, certains d'entre eux auraient été obtenus par voie radicalaire ou cationique.
- Par polycondensation ou polyaddition : la longueur des chaînes et la nature des extrémités sont généralement contrôlées en agissant sur la stoechiométrie.
- Par dégradation d'un homopolymère ou d'un copolymère (ex : ozonisation du polychlorure de vinyle qui aboutit à des oligomères de polychlorure de vinyle terminés par des fonctions acides).
- Par modification des extrémités fonctionnelles d'un oligomère déjà préparé.

Compte tenu de l'importance dans nos travaux de la synthèse d'oligomères réactifs par polycondensation ou modification d'extrémités fonctionnelles, ces deux méthodes seront plus particulièrement développées dans cette étude générale.

I.2.3.1. Synthèse d'oligomères à extrémités réactives par polycondensation

Les polycondensats de faibles masses molaires sont généralement synthétisés à partir de monomères difonctionnels pouvant réagir l'un sur l'autre : exemple : diamine sur diacide.

En milieu homogène, il est possible d'obtenir des terminaisons identiques déterminées en utilisant un rapport non stoechiométrique entre les deux monomères.

L'influence de la stoechiométrie sur le degré de polycondensation a été particulièrement étudiée sur le plan théorique :

A et B étant les deux monomères à polycondenser et N_A et N_B le nombre de groupements réactionnels respectivement du type A et du type B, (N_A et N_B sont égaux à deux fois le nombre de molécules A et B), le rapport stoechiométrique est défini par :

$$r = \frac{N_A}{N_B}$$

le nombre de molécules de monomères est alors :

$$\frac{N_A + N_B}{2} = \frac{N_A \left(1 + \frac{1}{r}\right)}{2}$$

Soit p le degré d'avancement de la réaction, c'est-à-dire la fraction de groupements qui ont réagi en un temps donné. La fraction de groupements B ayant réagi pendant le même temps est : rp.

Les fractions A et B n'ayant pas réagi sont :

$1 - p$ pour A

$1 - rp$ pour B

Ce qui permet de déterminer le nombre de groupements n'ayant pas réagi :

$N_A (1 - p)$ pour A

$N_B (1 - rp)$ pour B

Et le nombre total d'extrémités n'ayant pas réagi :

$$N_A (1 - p) + N_B (1 - rp)$$

Le degré de polymérisation moyen $\overline{DP}$ est le rapport entre le nombre total de macromolécules initiales et le nombre de macromolécules, soit :

$$\overline{DP} = \frac{N_A\ (1 + \frac{1}{r})}{N_A\ (1 - p) + N_B\ (1 - rp)} = \frac{1 + r}{1 + r - 2\ rp} \qquad (a)$$

Donc, lorsque la stoechiométrie est assurée, r = 1 et $\overline{DP} = \frac{1}{1 - p}$ soit pour p = 1, $\overline{DP} \longrightarrow \infty$.

Si le rendement de la polycondensation est quantitatif, p = 1 soit $\overline{DP} = \frac{1 + r}{1 - r}$.

En s'écartant de la stoechiométrie, on peut donc préparer des oligomères à extrémités du même type que celles du monomère en excès.

Remarque : il convient d'utiliser la relation (a) avec beaucoup de prudence comme le montre l'exemple suivant : (2)

La figure (d) montre l'influence du rapport stoechiométrique des monomères sur la masse moléculaire d'un polyester obtenu par condensation d'un dichlorure d'acide avec un bisphénol en solution.

La dissymétrie présentée par cette courbe s'explique par les différentes tendances de chaque monomère à participer aux réactions intramoléculaires. Dans ce cas la loi énoncée ci-dessus (a) n'est donc pas vérifiée.

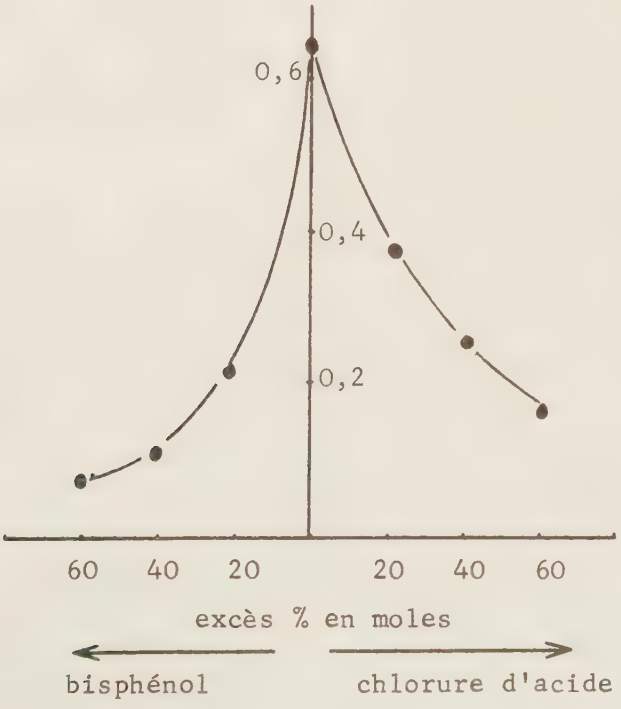


fig. (d) - Influence d'un excès de monomère sur la polycondensation dans le ditolylméthane

En conséquence, la relation (a) doit être considérée non pas comme une formule permettant de prévoir de quel rapport stoechiométrique on doit partir pour obtenir un polycondensat ayant un degré de polymérisation donné, mais plutôt comme un moyen d'approche limitant considérablement le nombre d'essais préliminaires.

I.2.3.2. Synthèse d'oligomères réactifs par modification d'extrémités fonctionnelles

Certains oligomères ne possèdent pas d'extrémités réactives pouvant réagir sur un autre oligomère ; il faut donc, pour obtenir une réaction, modifier ces extrémités ; l'utilisation de réactifs particuliers permet ces modifications. Il faut cependant toujours se placer dans les conditions d'écart à la stoechiométrie définies dans le chapitre précédent.

Les agents habituellement utilisés sont très nombreux et divers; nous en citons quelques uns :

- chlorure de thionyle : acide $\longrightarrow$ chlorure d'acide
- diisocyanate : alcool $\longrightarrow$ diisocyanate
- diméthyldichlosilane : Si - OH $\longrightarrow$ Si - Cl

Nous rappelons, à titre d'exemple, les travaux de HUET et MARECHAL (3) sur la modification des terminaisons de polyesters de caprolactone ω ω' dihydroxy.

a) Transformation des fonctions hydroxy en fonctions isocyanates par action d'un diisocyanate en excès :

$$HO \sim PE \sim OH + O=C=N-R-N=C=O \longrightarrow$$

$$O=C=N-R-NH-\underset{\underset{O}{\|}}{C}-O \sim PE \sim O-\underset{\underset{O}{\|}}{C}-NH-R-N=C=O$$

b) Transformation des terminaisons hydroxy en terminaisons chloroformiates par action du phosgène en excès :

$$HO \sim PE \sim OH + Cl-\underset{\underset{O}{\|}}{C}-Cl \longrightarrow Cl-\underset{\underset{O}{\|}}{C}-O \sim PE \sim O-\underset{\underset{O}{\|}}{C}-Cl$$

I.3. MODIFICATIONS DES PROPRIETES OBTENUES PAR COPOLYMERISATION

La polycondensation de deux oligomères permet en variant les longueurs relatives de leurs chaînes d'obtenir des copolycondensats séquencés de propriétés différentes.

Nous allons à titre d'exemple examiner cette variation dans le cas de propriétés mécaniques déterminées. Les courbes module - température que nous allons analyser dans ce qui suit permettent de mettre en évidence les phénomènes de ségrégation de phases responsables des propriétés élastomériques de certains matériaux.

BONART, MORBITZER et RINKE (4) ont proposé quatre types de variations pour des copolymères séquencés suivant la cristallinité et la compatibilité des séquences.

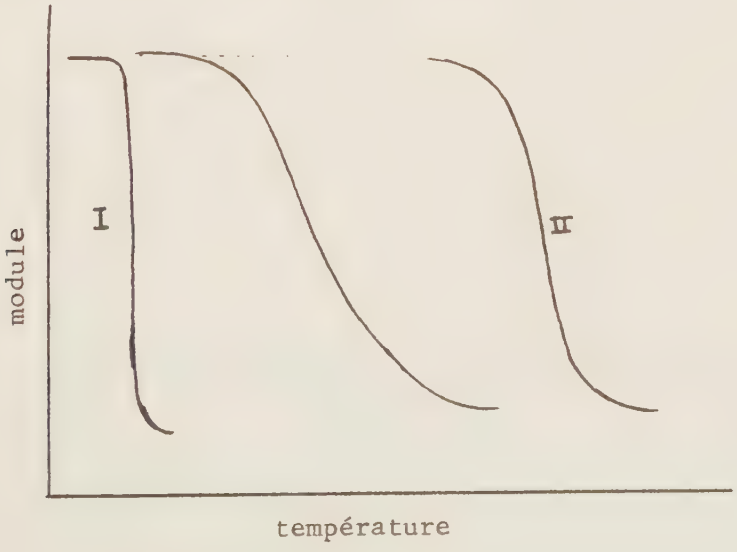


fig. (e) - Variations du module d'un polymère séquencé et amorphe en fonction de la température dans le cas où les séquences sont compatibles. I et II représentent les courbes relatives aux homopolymères.

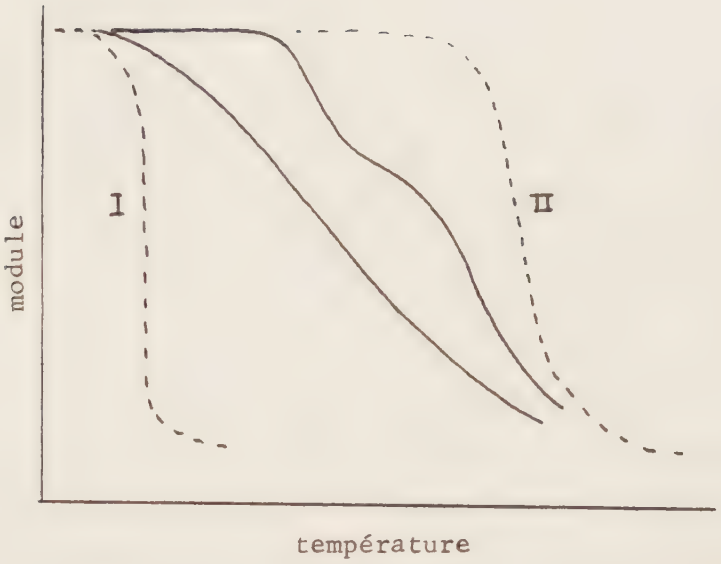


fig. (f) - Variations du module d'un polymère séquencé dans lequel la ségrégation de phase est partielle, en fonction de la température. I et II représentent les courbes relatives aux homopolymères.

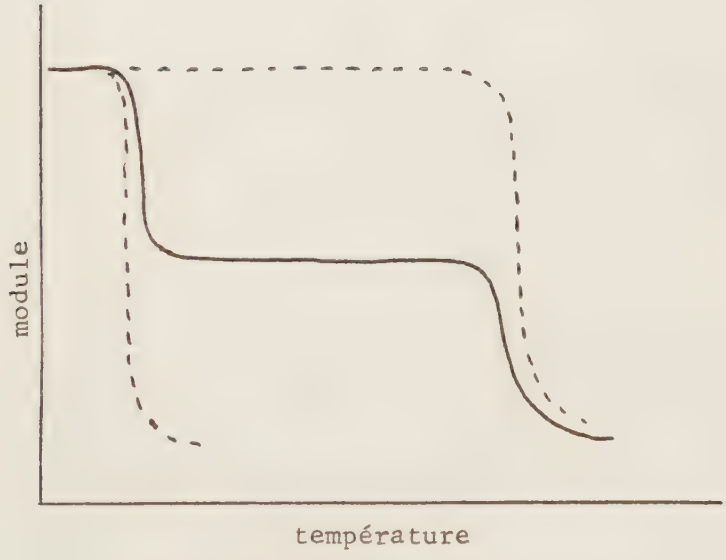


fig. (g) - Variations du module d'un polymère séquencé dans lequel la ségrégation de phase est totale, en fonction de la température.

Les poly(sulfone seq.diméthylsiloxane) synthétisés par NOSHAY, MATZNER et MERRIAM (5) présentent des courbes (fig. h) de ces différents types suivant la longueur des séquences polydiméthylsiloxane. Leurs études ont porté sur des copolycondensats :

- polysulfone de masse moléculaire en nombre $M_n = 4700$
- polydiméthylsiloxane de masses moléculaires en nombre $M_n = 350, 1700, 5100$

La courbe A permet de constater que par suite de la faible valeur de la masse molaire des séquences polysiloxanes (pour la séquence polysulfone donnée) il y a une compatibilité parfaite entre les deux oligomères : il n'apparaît en effet qu'un seul point de transition correspondant à la fusion cristalline du polysulfone.

La courbe B présente un léger épaulement, la longueur des séquences polysiloxanes devenant suffisante pour créer une ségrégation partielle de phase. Le premier point de transition correspond à la fusion des zones amorphes, le second à la fusion des zones cristallines.

La courbe C présente deux points de transition très nets, et le palier, entre ces deux points, chute assez faiblement : la ségrégation de phase est presque totale.

En faisant varier la longueur des séquences de chaque matériau et la stoechiométrie, il est possible d'obtenir toute une gamme de produits allant du plus rigide au plus souple. Des copolycondensats possédant de bonnes propriétés élastomériques ont été ainsi préparés avec de longues séquences polysiloxanes.

Pour notre part nous avons essayé de modifier les propriétés d'un polybutadiène par polycondensation ou polyaddition d'oligomères du butadiène à extrémités fonctionnelles avec d'autres oligomères que nous avons choisis parmi les polyesters, les polysulfones et les polysiloxanes.

Nous avons été amenés à synthétiser certains de ces produits et à modifier leurs extrémités pour pouvoir réaliser la polycondensation.

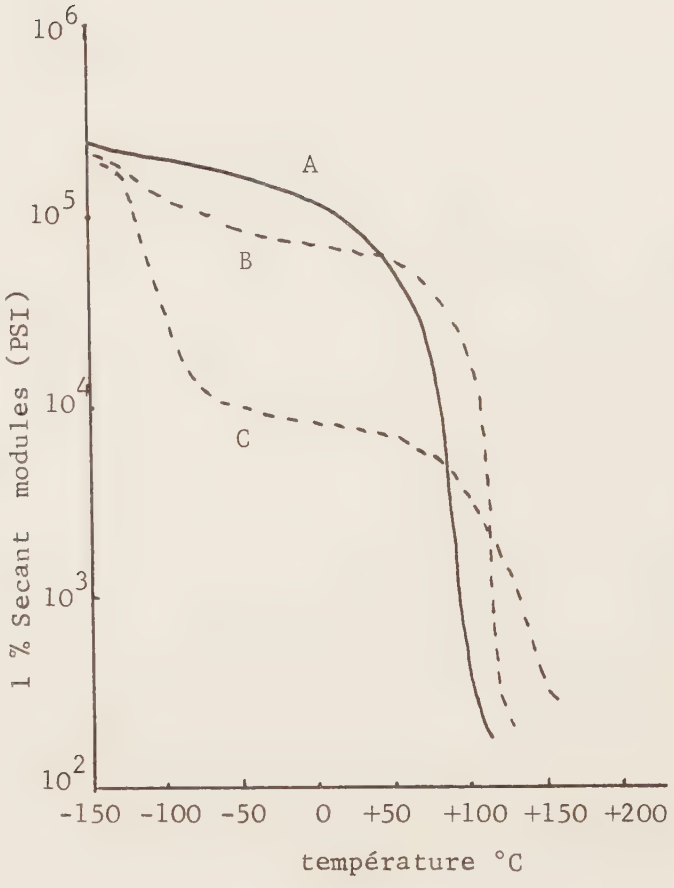


fig. (h) - Courbes module - température
pour des copolycondensats
polysulfone-polydiméthylsiloxane
Polysulfone M_n = 4700

polydiméthyl siloxane

- Courbe A : M_n = 350
- Courbe B : M_n = 1700
- Courbe C : M_n = 5100

II - LES OLIGOMERES

II.1. S T R U C T U R E S E T P R O P R I E T E S

II.1.1. Les hycars

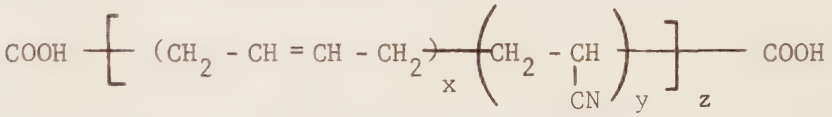
II.1.1.1. Introduction (6)

Les hycars sont des polybutadiènes ou des copolymères butadiène - acrylonitrile à terminaisons réactives. Ils se présentent sous la forme de liquides bruns visqueux d'odeurs assez fortes.

Ils sont fabriqués par la maison GOODRICH (6).

On peut distinguer différents types d'hycars :

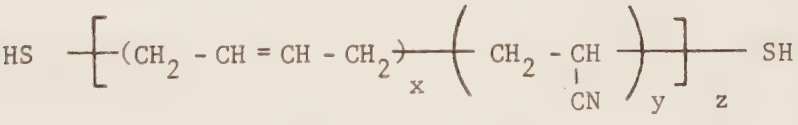
- l'hycar CTBN qui est un polybutadiène - acrylonitrile de formule générale



x = 5 y = 1 z = 10

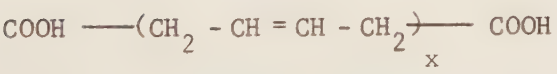
- l'hycar CTBNX contient en plus des groupements acides pendants.

- l'hycar MTBN a pour formule



x = 3 y = 1 z = 7

- l'hycar CTB



x = 70 - 80

Nous nous sommes intéressés principalement à l'hycar CTB de dénomination 2000 x 162.

C'est un liquide brun visqueux à terminaison diacide.

Sa viscosité intrinsèque dans le benzène à 25°C est 0,22 100 $cm^3.g^{-1}$.

Les caractéristiques de ce produit données par le fabriquant sont les suivantes (Tableau 1) :

Tableau 1

Viscosité @ 27°C - Brookfield RTV ≠ 7 20 rpm cps	35 000
EPHR - Carboxyle	0,042
Pourcentage - Carboxyle	1,9
Masse molaire, $\overline{M}_n$	4000
Fonctionnalité	2,01
Masse volumique à 25°C	0,9069
Indice de réfraction à 25°C	1,5145
Perte de poids au bout de 2 h. à 130°C. @ - %	0,5
Insaturation	
cis %	22,1
trans %	53,4
vinyle %	24,5
résidu %	0,02

Nous avons analysé ce produit pour vérifier les caractéristiques données.

II.1.1.2. Analyse RMN

Le spectre RMN (spectre n°1) présente, entre 4,5 et 5,7 ppm 3 massifs correspondant aux protons éthyléniques cis - , trans - et vinyliques.

1 massif correspondant aux protons aliphatiques à 2,05 ppm.

1 massif indéterminé en 1,2 et 1,5 ppm.

La longueur de chaîne de l'hycar ne permet pas de mettre en évidence les protons acides terminaux.

II.1.1.3. Analyse IR

Le spectre IR (spectre n°2) présente des bandes caractéristiques des doubles liaisons à 1640 cm^{-1} et 3080 cm^{-1} ainsi que les bandes vinyle, cis, trans entre 650 et 1000 cm^{-1}.

Il présente également une bande C = O acide à 1715 cm^{-1}. Les groupements CH_2 aliphatiques sortent entre 2800 et 3000 cm^{-1}.

J. HASLAM et H.A. WILLIS (7) ont utilisé des formules spécifiques pour déterminer les pourcentages de composés cis - , trans - et vinyle sur les bandes situées entre 650 et 1000 cm^{-1}.

Les relations permettant d'accéder au pourcentage en masse sont :

% en masse :

$$\% \text{ trans 1-4} \qquad \frac{A_1/86 \times 100}{D}$$

$$\% \text{ vinyle} \qquad \frac{A_2/120 \times 100}{D}$$

$$\% \text{ cis} \qquad \frac{A_3/25 \times 100}{D}$$

$$D = A_1/86 + A_2/120 + A_3/25$$

$$A_1 = \log \frac{I_{o_1}}{I_1} \longrightarrow 10,3\ \mu$$

$$A_2 = \log \frac{I_{o_2}}{I_2} \longrightarrow 11\ \mu$$

$$A_3 = \log \frac{I_{o_3}}{I_3} \longrightarrow 13,6\ \mu$$

Nous trouvons :

% trans : 61

% vinyle : 19,3

% cis : 19,7

II.1.1.4 Analyse GPC

L'analyse GPC (spectre n°3) dans le THF permet de déterminer la longueur de chaîne en Angstroms.

Le pic se situe à 270 Å.

La masse molaire en nombre $\overline{A_n}$ = 193 Å.

La masse molaire en poids $\overline{A_w}$ = 310 Å.

Le facteur K de polydispersité $\frac{A_w}{A_n}$ = 1,60.

L'hycar est donc peu polydispersé.

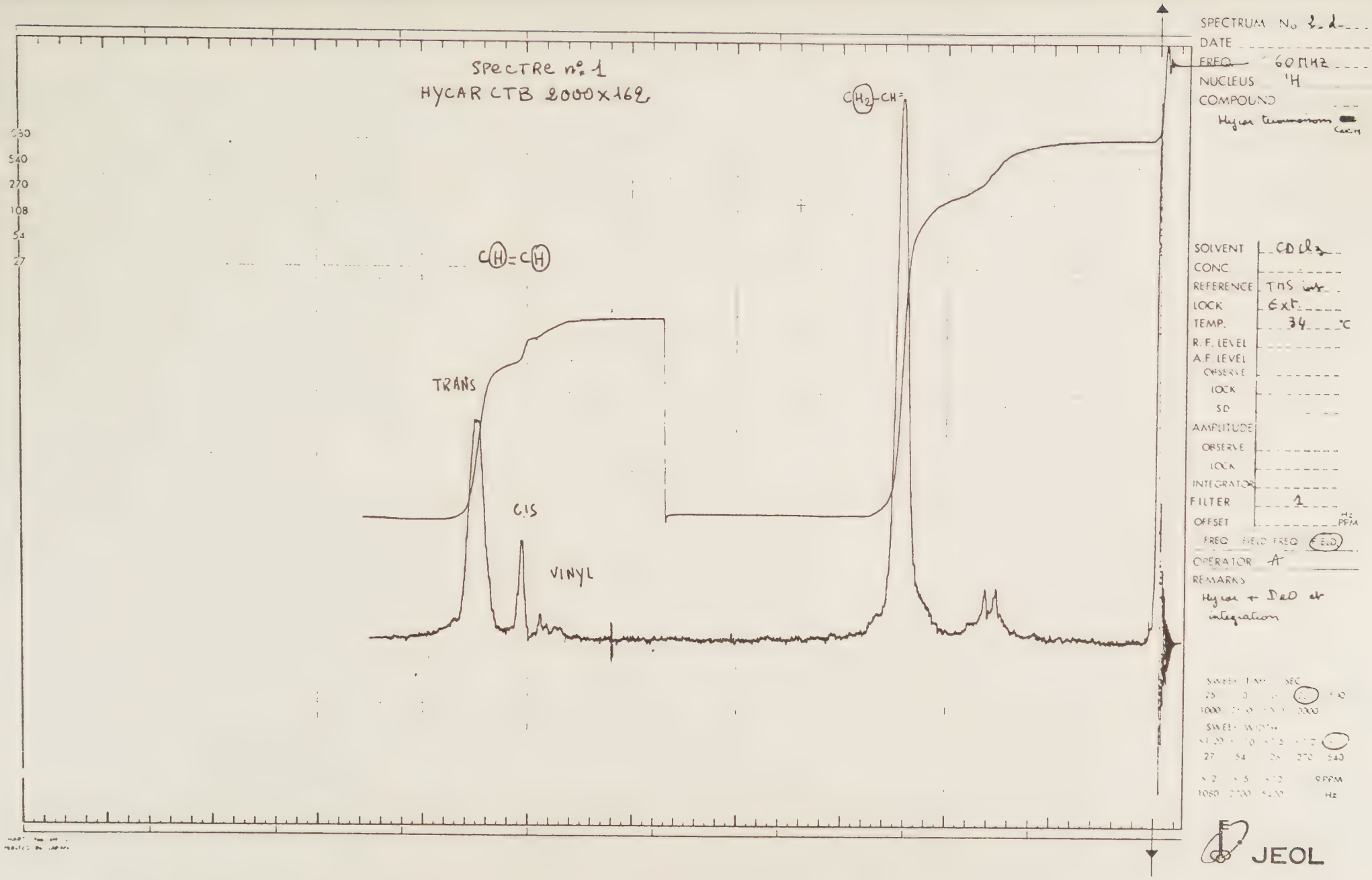
II.1.1.5. Dosage des fonctions terminales

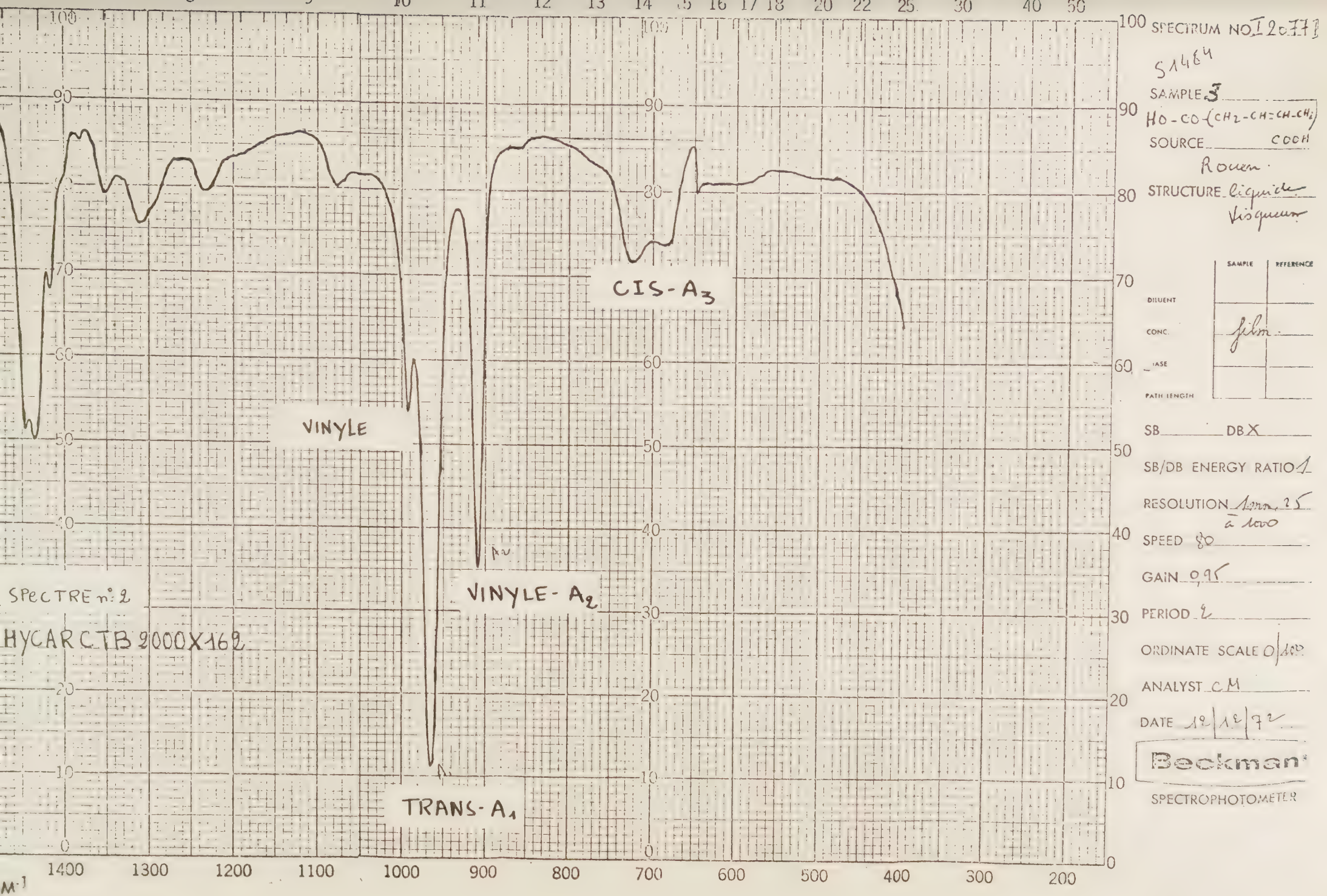
Nous avons dosé les fonctions acides de l'hycar dans un mélange 50/50 benzène - THF par la soude alcoolique en présence de phénolphtaléine.

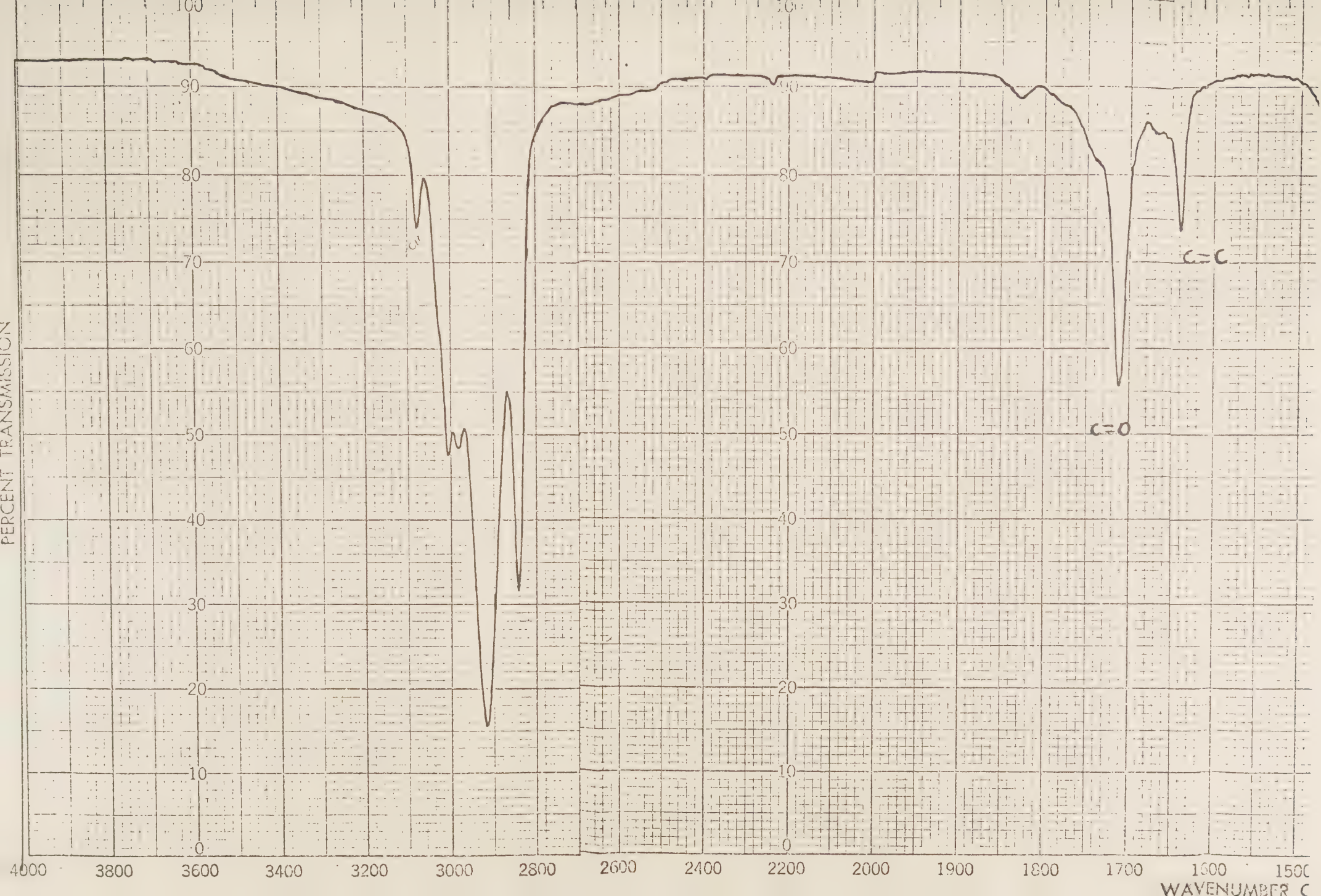
Sur deux arrivages différents, il est à remarquer que les résultats sont différents :

1er arrivage $\overline{M_n} \approx 3950$

2è arrivage $\overline{M_n} \approx 4350$


SPECTRE n° 1
HYCAR CTB 2000x162
C(H)=C(H)
TRANS
CIS
VINYL
C(H2)-CH=
540
270
108
54
27
SPECTRUM No 2.2
DATE
FREQ 60 MHZ
NUCLEUS 1H
COMPOUND
Hycar terminaisons
SOLVENT CDCl3
CONC.
REFERENCE TMS int
LOCK Ext.
TEMP. 34 °C
R.F. LEVEL
A.F. LEVEL
OBSERVE
LOCK
SD
AMPLITUDE
OBSERVE
LOCK
INTEGRATOR
FILTER 1
OFFSET Hz PPM
FREQ FIELD FREQ FIELD
OPERATOR A
REMARKS
Hycar + DeO et integration
SWEEP TIME SEC
SWEEP WIDTH
27 54 270 540
PPM
Hz
JEOL


SPECTRUM NO 12077
S1464
SAMPLE 3
HO-CO-(CH2-CH=CH-CH2)-COOH
SOURCE Rouen
STRUCTURE liquide visqueux
SAMPLE
REFERENCE
DILUENT
CONC.
film
BASE
PATH LENGTH
SB
DB X
SB/DB ENERGY RATIO 1
RESOLUTION 4cm-1 à 1000
SPEED 80
GAIN 0,95
PERIOD 2
ORDINATE SCALE 0/100
ANALYST CM
DATE 12/12/72
Beckman
SPECTROPHOTOMETER
SPECTRE n° 2
HYCAR CTB 2000X162
VINYLE
VINYLE-A2
CIS-A3
TRANS-A1
100
90
80
70
60
50
40
30
20
10
0
1400
1300
1200
1100
1000
900
800
700
600
500
400
300
200
M-1


PERCENT TRANSMISSION
100
90
80
70
60
50
40
30
20
10
0
4000
3800
3600
3400
3200
3000
2800
2600
2400
2200
2000
1900
1800
1700
1600
1500
C=O
C=C
WAVENUMBER C

1063 FAC ROUEN 3

MA DES HI	=	1570.0	
ENNE AU NAMBRE	=	193.	Å
ENNE A LAMASSE	=	310.	Å
TEUR DE POLYDISPERSITE	=	1.61	

Opérateur: DF

Colonnes: 1 styragel 700 Å à 5×10^6

Sensibilité: x 1

Etalonnage N°: 16

Echantillon: n° 3 _ Fac. Rou

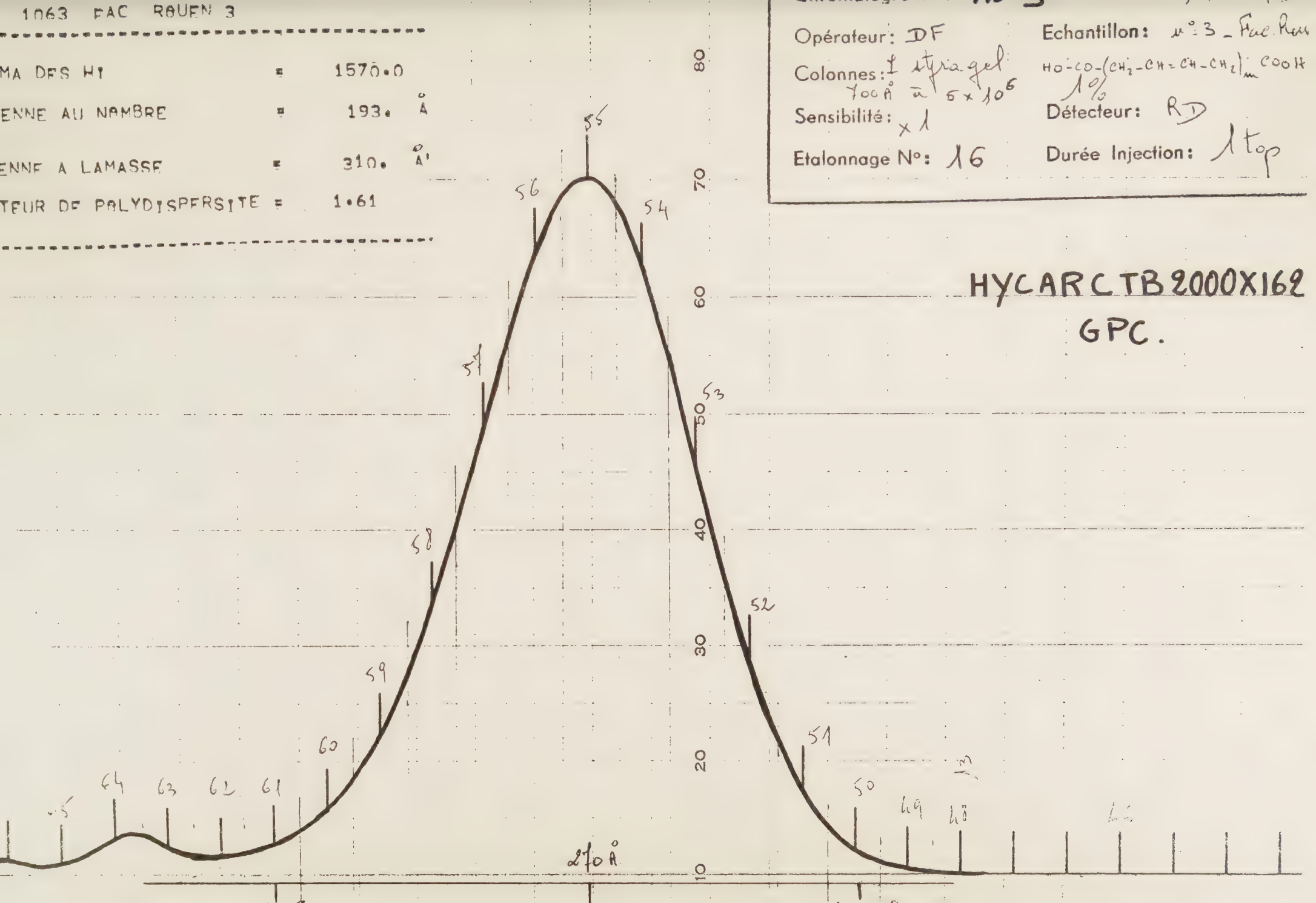
$HO\text{-}CO\text{-}(CH_2\text{-}CH=CH\text{-}CH_2)_m\text{-}COOH$ 1%

Détecteur: RI

Durée Injection: 1 top

HYCAR CTB 2000 X 162

GPC.



Le premier arrivage a servi pour les premières réactions de condensation.

Le deuxième arrivage a été utilisé pour le Plan d'Expériences et les réactions avec les polysulfones et les polysiloxanes.

II.1.1.6. Analyse thermique différentielle

L'hycar présente uniquement un point de transition à -90°C.

II.1.2. Les polyesters

II.1.2.1. Introduction (8)

Les polyesters sont des polymères contenant des groupes carboxylates $-C(=O)-O-$ répétitifs. Contrairement à d'autres polymères : esters de cellulose, polyacrylates, polyvinylesters pour lesquels les groupements sont latéraux, les fonctions esters sont ici contenues dans la chaîne. Ils sont couramment utilisés dans l'industrie car, d'accès facile, ils présentent des propriétés très intéressantes:

point de transition entre -30 et -70°C

point de fusion assez bas : de 30 à 120°C

propriétés mécaniques variables suivant les produits de départ utilisés.

Ils sont solubles dans les cétones, les amides, les phénols, dans les solvants organiques polaires : chlorohydrocarbones, dioxanne, benzène, tétrahydrofuranne ; peu solubles dans les alcools bas et insolubles dans l'eau.

On les utilise dans la fabrication des polyuréthanes en tant que plastifiants, pour leurs propriétés adhésives, ou pour réticuler d'autres produits quand ils sont insaturés.

Depuis les 20 dernières années, les oligomères polyesters servent à la fabrication de copolymères séquencés :

- polyester·amide
- polyester·éther
- polyester·uréthane
- polyester·polyacrylate ...

De nombreuses réactions ont été utilisées pour synthétiser des polyesters et des copolycondensats séquencés par des groupements esters.

- l'estérification :(a)

$$n\ HO - R_1 - OH + n\ HOOC - R_2 - COOH \rightleftharpoons \leftarrow O - R_1 - O - CO - R_2 - CO \rightarrow_n + 2n\ H_2O$$

- l'alcoolyse : (b)

$$-O-CO- + HO- \rightleftharpoons -OH + CO(-O-)-$$

- l'acidolyse : (c)

$$-O-CO- + -COOH \rightleftharpoons -O-(-CO-) + HOCO-$$

- la transestérification : (d)

$$-O-CO- + -CO-O- \rightleftharpoons -O-(-CO-) + CO(-O-)-$$

- la réaction chlorure d'acide + alcool : (e)

$$n\ HO - R_1 - OH + n\ ClCO - R_2 - COCl \longrightarrow \leftarrow O - R_1 - O - CO - R_2 - CO \rightarrow_n + 2n\ HCl$$

Ces différentes réactions ont été particulièrement étudiées et il serait par trop exhaustif de rappeler ici toutes ces études. Le lecteur pourra se rapporter à des ouvrages traitant plus particulièrement de ces sujets.

Nous nous sommes, quant à nous, intéressés à la fabrication de polyesters acide adipique-hexane diol-1,6 suivant le schéma réactionnel (a). Cette réaction est équilibrée ; il faut donc déplacer l'équilibre vers la droite en éliminant progressivement l'eau formée par la réaction. Deux méthodes ont été utilisées :

- la réaction en milieu fondu avec distillation d'eau
- la réaction en milieu solvant. Celui-ci est choisi de manière à former un azéotrope avec l'eau ; cet azéotrope est alors éliminé par distillation, ainsi que le solvant excédentaire.

Nous avons ainsi synthétisé des polyadipates d'hexane diol-1,6 de masses molaires moyennes en nombre M_n égales à :

600 - 800 - 1000 - 1200 - 1400 - 1600 - 1700, en jouant sur la stoechiométrie. Les masses moléculaires indiquées sont celles que nous voulions obtenir, les analyses de ces produits vont nous permettre de les définir plus particulièrement. (Rappelons que la relation (a) indiquée au chapitre "généralités" I.2.3.1. n'est qu'un moyen d'approche pour obtenir des polymères de masses désirées).

II.1.2.2. Dosages des extrémités

Ces dosages ont été effectués par phtalylation des terminaisons hydroxy. Celles-ci sont estérifiées par un excès d'anhydride phtalique en milieu pyridinique.

Cette réaction est favorisée en milieu pyridinique par formation d'un complexe liquide pyridine-anhydride phtalique qui augmente la vitesse de phtalylation et limite l'hydrolyse du phtalate formé.

La pyridine n'a pas d'influence sur le titrage lorsque l'on utilise la phénolphtaléine comme indicateur.

On neutralise ensuite les fonctions acides du phtalate formé et l'excès d'anhydride phtalique qui est hydrolysé au fur et à mesure de l'introduction de soude.

La différence entre le volume de soude consommé par un essai à blanc et le volume de soude utilisé pour le dosage permet d'obtenir l'indice d'hydroxy.

Si l'on veut accéder à la masse molaire de l'oligomère, il faut tenir compte des terminaisons acides. L'indice d'acide est obtenu directement par dosage à la soude en milieu benzène/éthanol neutralisé.

On obtient donc un nombre de groupements terminaux par gramme de produit. Sachant que chaque macromolécule possède deux terminaisons, on en déduit la masse moyenne en nombre de l'oligomère.

Exemple :

PE de masse 1400

$$I_{OH} = 77,9 \pm 0,3$$

$$I_{COOH} = 0,65 \pm 0,05$$

$$I_{OH} + I_{COOH} = 78,6$$

Le nombre de terminaisons par gramme de produit est donc :

$$\frac{78,6 \times 10^{-3}}{56}$$

ce qui, en tenant compte du fait que chaque macromolécule a deux terminaisons, donne pour le nombre de macromolécules par gramme de produit :

$$\frac{78,6 \times 10^{-3}}{56 \times 2}$$

Soit

$$\bar{M}_n = \frac{56 \times 2}{78,6 \times 10^{-3}} = 1425$$

Nous résumons ci-dessous les résultats obtenus pour les polyesters fabriqués.

Tableau 2

$M_{prévue}$	800	1000	1200	1400	1600	1700	1800
I_{OH}	132,4	105,7	85,5	77,9	67,6	63,1	57,7
I_{COOH}	0,90	0,85	0,72	0,65	0,60	0,49	0,57
M_n	825	1050	1300	1425	1650	1760	1915

II.1.2.3. Détermination des masses molaires moyennes en nombre par taunométrie

Le principe de l'appareil repose sur la différence de vitesse de condensation d'un solvant qui contient un soluté et du même solvant pur.

Les deux liquides sont maintenus dans une atmosphère constituée par la vapeur du solvant.

Cette différence de vitesse de condensation du solvant provoque une différence de température entre une thermistance garnie de solution et une thermistance garnie de solvant pur. La différence entre les deux températures de condensation dépend de la température de l'enceinte et de la chaleur latente de vaporisation du solvant à cette température.

Nous avons utilisé l'appareil KNAUER qui permet de travailler dans un grand nombre de solvants organiques et à des températures pouvant aller jusqu'à 130°C.

Dans la pratique on mesure une différence de résistance ΔR. Cette différence s'exprime en fonction de l'inverse de $\bar{M}_n$:

$$\frac{\Delta R}{kc} = \frac{1}{\overline{M}_n} \quad (1 + A_2 C + g A_2^2 C^2)$$

où k est une constante d'étalonnage

A_2 le second coefficient de Viriel

g est fonction de l'interaction polymère-solvant

le terme $g A_2^2 C^2$ est négligeable pour les faibles concentrations.

On obtient donc $\frac{\Delta R}{c} = \frac{k}{\overline{M}_n} + \frac{k A_2 C}{\overline{M}_n}$

La relation $\frac{\Delta R}{c}$ est donc une fonction linéaire de C.

Pour pouvoir déterminer la masse molaire d'un composé, on étalonne l'appareil dans les conditions choisies à l'aide d'une substance étalon de masse molaire connue.

Nous avons utilisé des substances étalons prévues pour la chromatographie sur gel perméable (polyoxyde de propylène "WATERS") de masses variées aussi proches que possible des masses que nous nous attendions à trouver et de polydispersité voisine de 1.

On effectue donc des mesures pour différentes concentrations, chacune de ces mesures étant faite en fonction du temps et extrapolée pour t = 0.

On porte ensuite graphiquement le nombre de divisions lues en fonction de la concentration exprimée en g/l.

Les droites obtenues pour l'étalon et l'oligomère étudié doivent passer par l'origine.

La masse molaire est obtenue en faisant un rapport de pentes entre la droite étalon et la droite mesurée.

$$M_{\text{étalon}} \times a_1 = \overline{M}_n \times a_2$$

$$\Rightarrow \overline{M}_n = M_{\text{étalon}} \times \frac{a_1}{a_2}$$

où a_1 et a_2 sont les pentes des droites

Dans le cas où les droites ne passent pas par l'origine, on porte graphiquement $\frac{n}{c}$ (n : nombre de divisions et c : concentration en g/l) en fonction de C. L'extrapolation pour c = 0 donne une ordonnée à

Tableau 4

$\overline{M}_n$	$\overline{A}_n$ Å	$\overline{A}_w$ Å	K	A_{pic} Å
600	31	41	1,32	37
800	41	69	1,67	60
1000	47	83	1,77	70
1200	58	103	1,76	85
1400	64	116	1,81	100
1600	71	135	1,89	118
1700	77	150	1,95	125
1800	87	157	1,80	130

Nous avons tracé $\overline{A}_n$ et $\overline{A}_w$ en fonction de $\overline{M}_n$

et $\overline{A}_n\ \overline{A}_w$ en fonction de $\overline{M}_n$

$$\overline{A}_n = 0{,}04\ \overline{M}_n + 7$$

$$\overline{A}_w = 0{,}09\ \overline{M}_n - 7$$

$$\overline{A}_n \times \overline{A}_w = 0{,}036\ \overline{M}_n^{\,2} + 0{,}35\ \overline{M}_n - 49$$

Le produit $\overline{A}_n \times \overline{A}_w = \dfrac{\Sigma_i A_i N_i^2}{\Sigma_i N_i}$ est proportionnel à l'encombrement de la macromolécule en solution.

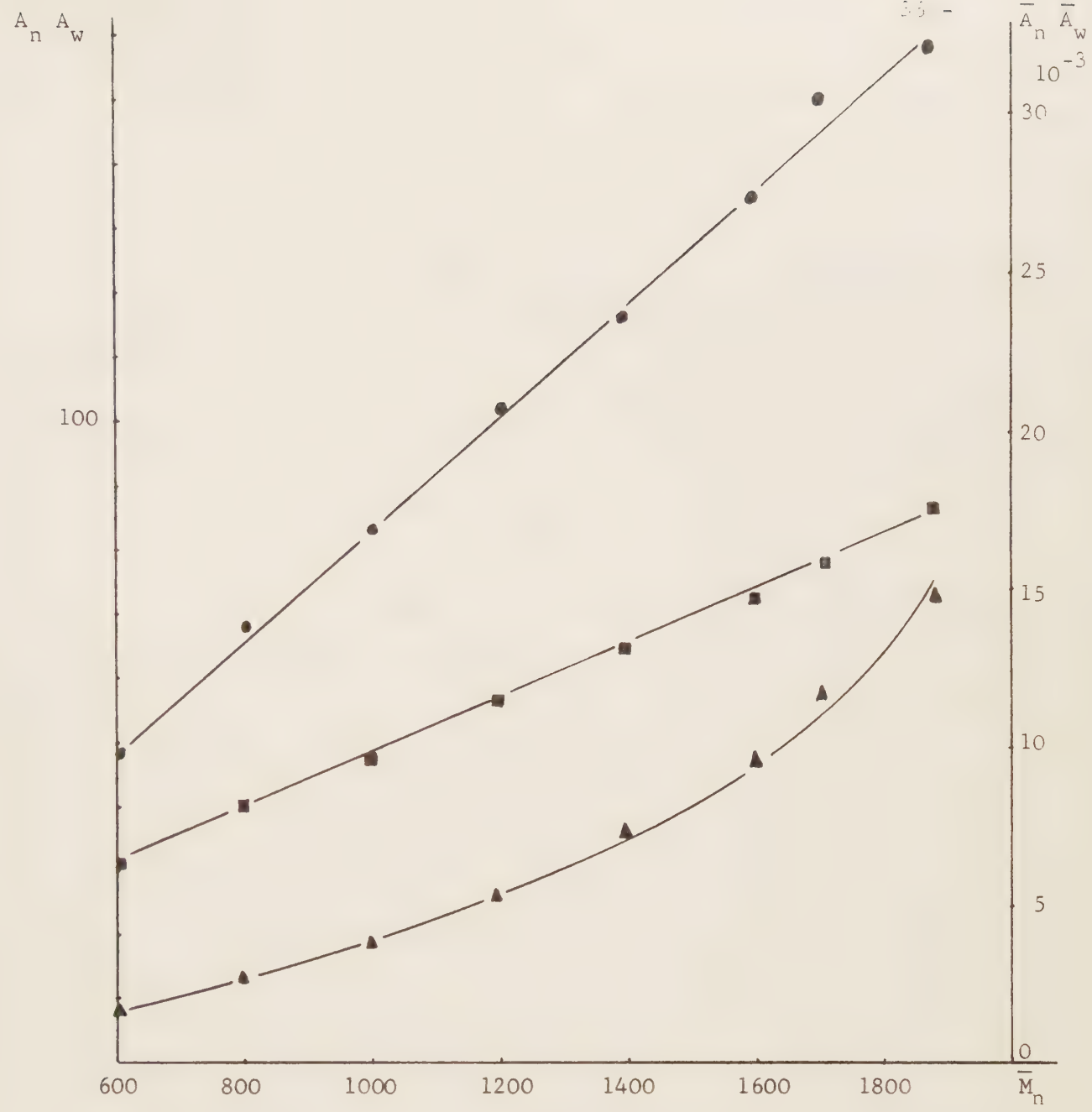


fig. 4 - Polyadipate d'hexane diol-1,6

Variation de la longueur de chaîne

en nombre $\bar{A}_n$ ■

en poids $\bar{A}_w$ ●

Variation du produit $\bar{A}_n \times \bar{A}_w$ ▲

en fonction de la masse molaire

en nombre $\bar{M}_n$

II.1.2.5. Analyse viscosimétrique

Nous avons tracé $[\eta]$, la viscosité intrinsèque, en fonction de la masse molaire moyenne en nombre $\bar{M}_n$; puis $\log [\eta]$ en fonction de $\log \bar{M}_n$ pour déterminer les coefficients de Mark-Houwink dans le benzène.

La relation $\log [\eta] = \log K + \alpha \log M_n$ est bien vérifiée ; nous obtenons une droite.

$$\alpha = 0,67$$
$$K = 68,5.10^{-5}$$

A titre de comparaison, nous donnons les coefficients pour :

- l'hexaméthylène maléate (9)

$$\alpha = 0,69$$
$$K = 62,7.10^{-5}$$

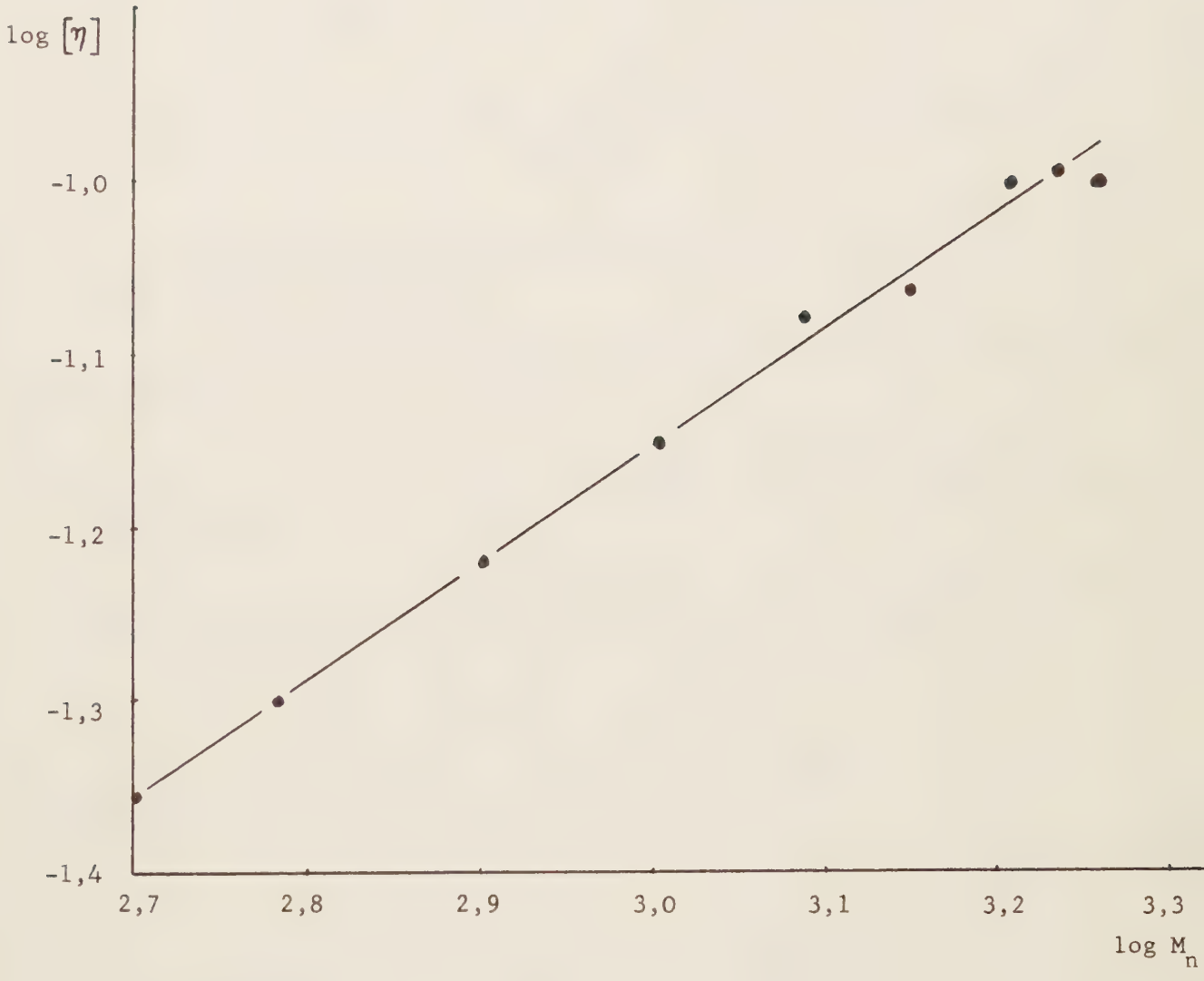


fig. 5 - Polyadipate d'hexane diol-1,6

Variation du logarithme de la viscosité intrinsèque en fonction du logarithme de la masse molaire moyenne en nombre

II.1.2.6. Analyse RMN

Le spectre RMN présente :

1 triplet à 4,08 ppm correspondant aux protons méthyléniques esters : $CH_2 - O - \underset{\underset{O}{\|}}{C}$

1 triplet à 2,32 ppm correspondant aux protons méthyléniques en d'un groupement ester : $CH_2 - \underset{\underset{O}{\|}}{C} = O$

1 massif entre 1,2 et 2 ppm correspondant aux protons méthyléniques intermédiaires.

Les protons méthyléniques CH_2OH sont situés entre les 2 triplets et présentent également l'aspect d'un triplet.

Les protons terminaux OH sont peu visibles ; il est cependant possible pour des faibles masses molaires de les mettre en évidence par déplacement à l'eau lourde.

Il est possible de déterminer le nombre d'accrochages c'est-à-dire la masse moléculaire moyenne par l'étude de ces spectres.

Considérons la formule :

$$HO - CH_2 - (CH_2)_4 - CH_2 - O \left(\overset{\overset{O}{\|}}{C} - (CH_2) - (CH_2)_2 - CH_2 - \overset{\overset{O}{\|}}{C} \diagdown O - CH_2 - (CH_2)_4 - CH_2 - O \right)_n$$

Le tableau suivant donne le nombre de groupements et le nombre de protons pour une telle formule.

Tableau 5

groupement	nombre de CH_2	nombre de protons
$CH_2-O-\overset{O}{\overset{\|\|}{C}}$	2 n	4 n
$CH_2-\overset{O}{\overset{\|\|}{C}}-O$	2 n	4 n
CH_2 int.	6 n + 4	12 n + 8
CH_2OH	2	4
OH	1	2
Int. totale		20 n + 14

Considérons l'intégration totale : 20 n + 14 protons $\longrightarrow H_{mm}$ et l'intégration des protons méthyléniques terminaux $\longrightarrow h_{mm}$

$\Longrightarrow \frac{20\ n + 14}{4} = \frac{H}{h}$; nous obtiendrons ainsi n et par suite la masse molaire moyenne $\overline{M}_n$:

$$\overline{M}_n = 228\ n + 118$$

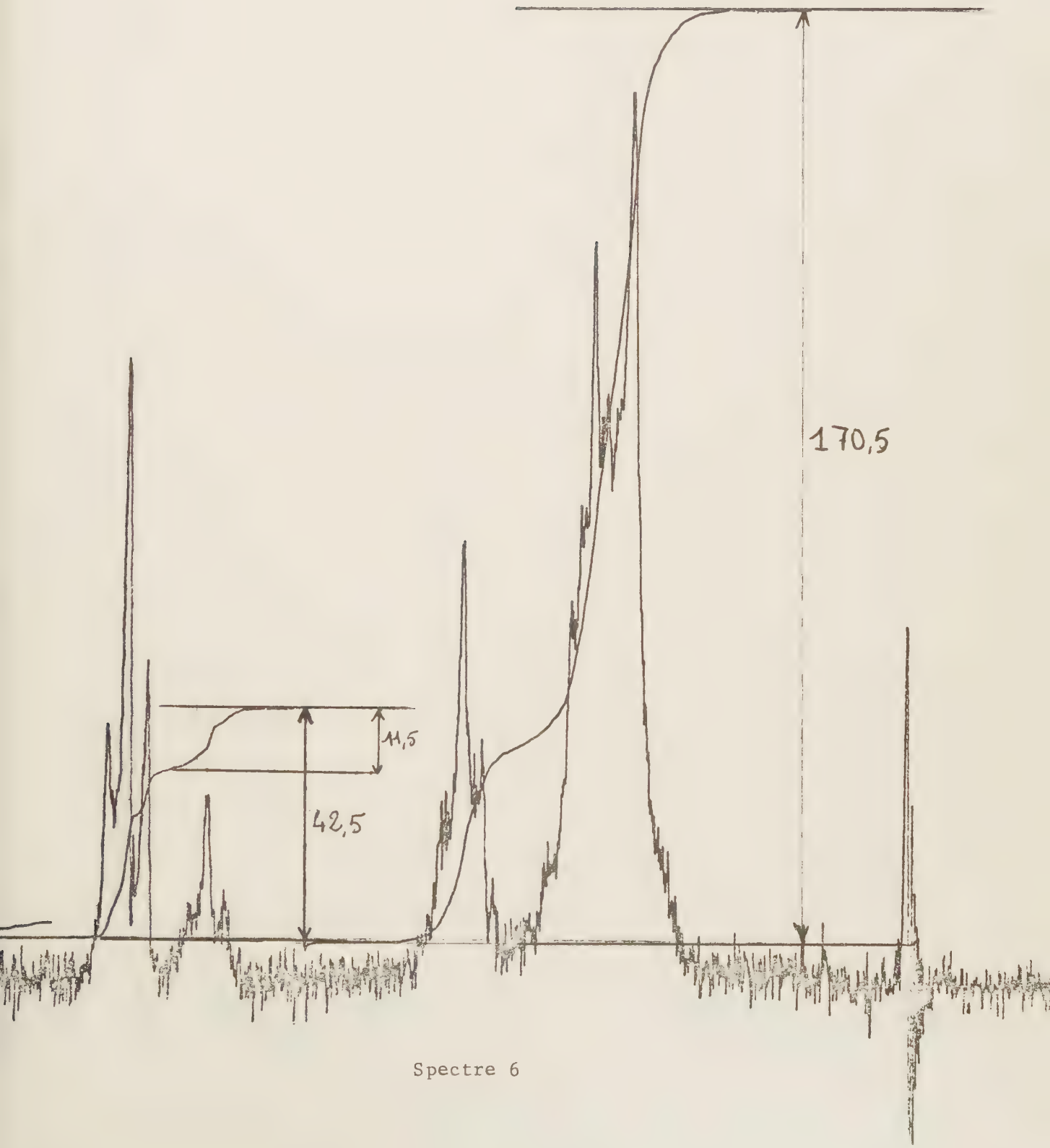
Nous avons obtenu le tableau suivant comparant les masses molaires obtenues par RMN et les masses molaires moyennes que nous pouvons attendre de par la stoechiométrie.

Tableau 6

$M_{prévue}$	M_{RMN}	valeur de n approchée et entière	Δn
800	800	3	80
1000	1000	4	100
1200	1250	5	130
1400	1500	6	150
1600	1600	6-(6,5)-7	150
1700	1700	7	170
1800	1950	8	190

PE 800

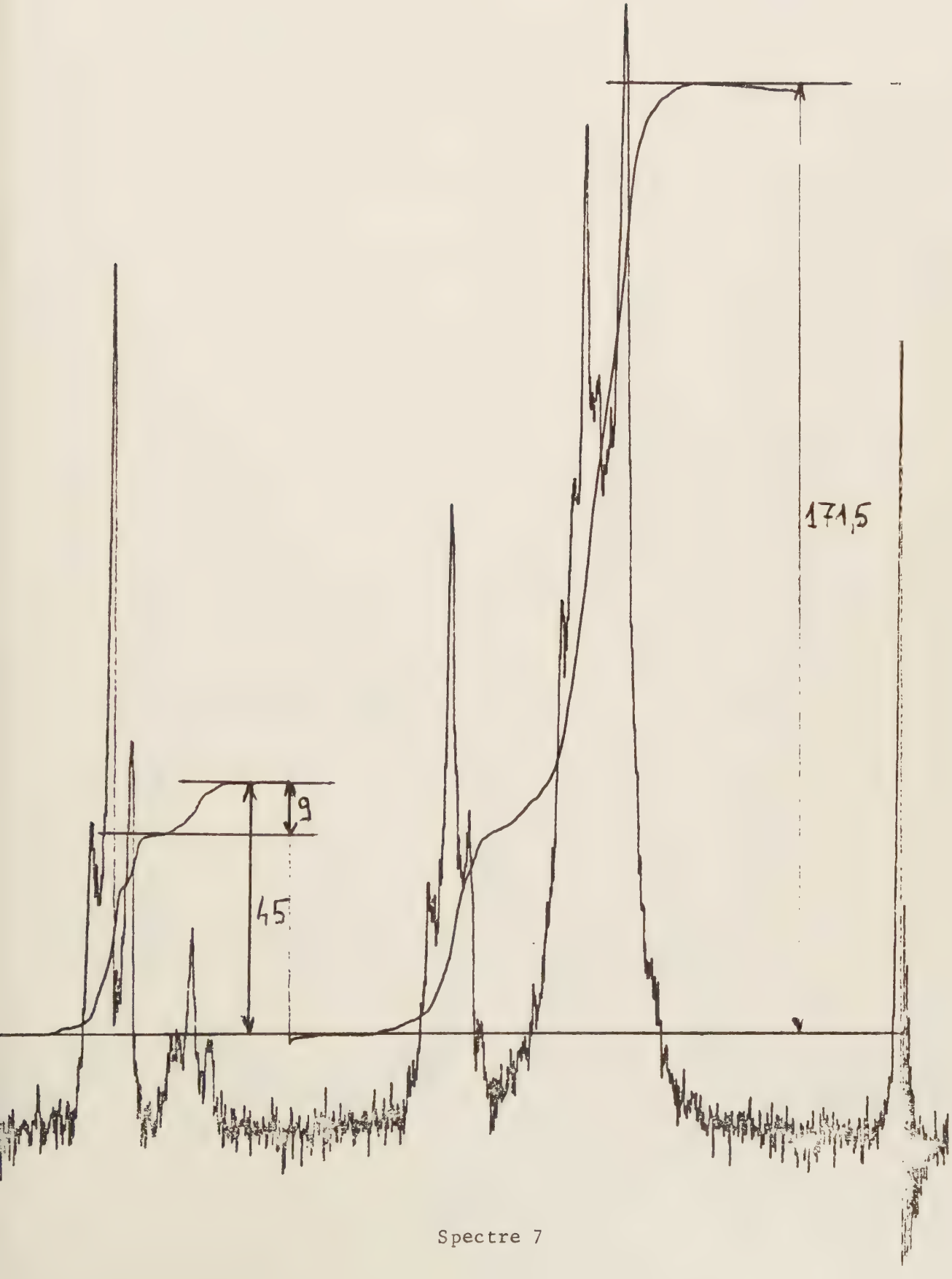
détermination 802



Spectre 6

PE 1000

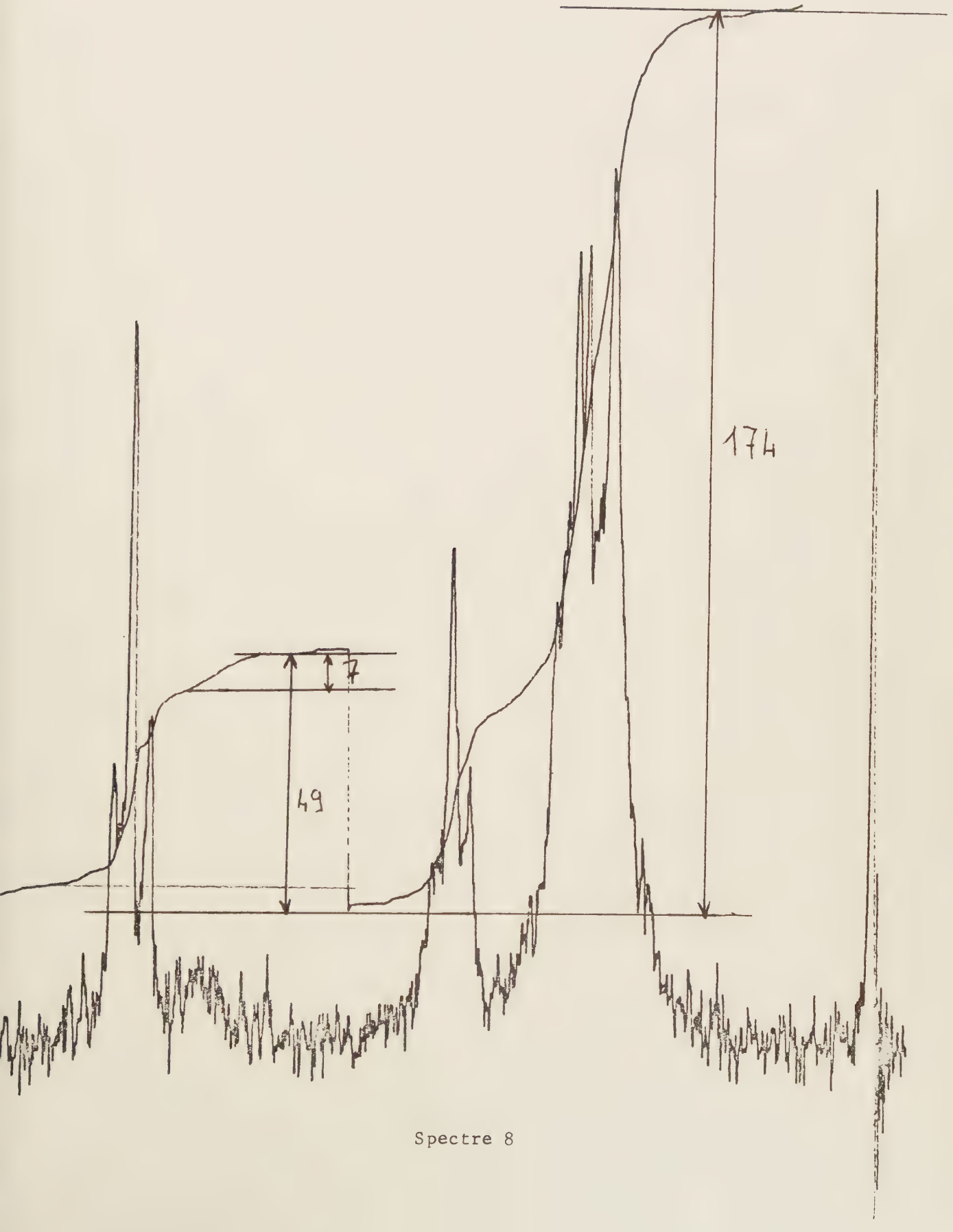
détermination 1030



Spectre 7

PE 1700

détermination 1714



Spectre 8

II.1.2.7. Analyses infrarouges

Sur le spectre infrarouge de ces oligomères, on relève les bandes suivantes :

1720-1730 cm^{-1} : vibration de valence $\nu(C=O)$

2860 et 2940 cm^{-1} : $\nu(C-H)$ aliphatique

3400-3600 cm^{-1} : $\nu(OH)$ terminaux.

Polyadipate d' Hexanediol 1-6
spectre n°9
100
90
80
70
60
50
40
30
20
10
0
1400
1300
1200
1100
1000
900
800
700
600
500
400
300
200
cm-1
SPECTRUM NO. 2076
S1483
SAMPLE 2
HO-(CH2)6-O-(CO-(CH2
SOURCE- CO-O(CH2)6-O
STRUCTURE solide
mou
SAMPLE
REFERENCE
DILUENT
A T R.
CONC.
KRS5
PHASE
PATH LENGTH
SB
DB X
SB/DB ENERGY RATIO 1
RESOLUTION 5 / ST 2
1000.
SPEED 8
GAIN 0,95
PERIOD 8
ORDINATE SCALE 0 | 100
ANALYST CM
DATE 21 | 12 | 72
Beckman
SPECTROPHOTOMETER

PERCENT TRANSMISSION
100
90
80
70
60
50
40
30
20
10
0
4000
3800
3600
3400
3200
3000
2300
2600
2400
2200
2000
1900
1800
1700
1600
WAVENUMBER

II.1.2.8. Analyse thermique différentielle

Les études des caractéristiques thermiques de ces produits ont été réalisées à l'aide de l'appareil DU PONT 900 équipé de la cellule de mesure type DSC.

Nous obtenons graphiquement la différence ΔT entre les deux capsules (échantillon et référence) en fonction de la température de la capsule contenant l'échantillon.

Nous avons réalisé deux séries de mesures :

1°/ montée en température au delà de la fusion.

2°/ deuxième montée en température après refroidissement très rapide à l'aide d'azote liquide.

Cette trempe permet de défavoriser la cinétique de cristallisation du polymère et d'étudier au cours du deuxième passage les phénomènes de transition affectant la partie amorphe du polymère.

Une étude complète de polyesters par ATD a été réalisée par HUET et MARECHAL (3). Nous n'avons vérifié, quant à nous, que la variation linéaire de la température de fusion en fonction de la masse molaire moyenne en nombre (fig. 10).

Les valeurs limites quand $\overline{M}_n \longrightarrow \infty$ sont :

1er passage : 71°C

2è passage : 56°C.

2 Passage ---

fig. 10 - Variation de la température de fusion des polyadipates d'hexane diol-1,6 en fonction de l'inverse de la masse molaire moyenne en nombre

II.1.2.9. Analyse thermogravimétrique

Les différents polyesters ont des stabilités voisines (voir les abaques température, masse molaire moyenne en nombre à perte de poids constante, fig. 11).

Ils sont stables jusqu'à 200°C et se dégradent vers 300°C.

Cette dégradation peut être expliquée (8) par des coupures des groupements esters donnant des groupements carboxyles et vinyles.

X-AXIS

TEMP. SCALE 100 °C / inch

SHIFT inch

TIME SCALE (ALT.)

Y-AXIS

SCALE mg. / inch

(SCALE SETTING X 2)

SUPPRESSION 5 mg.

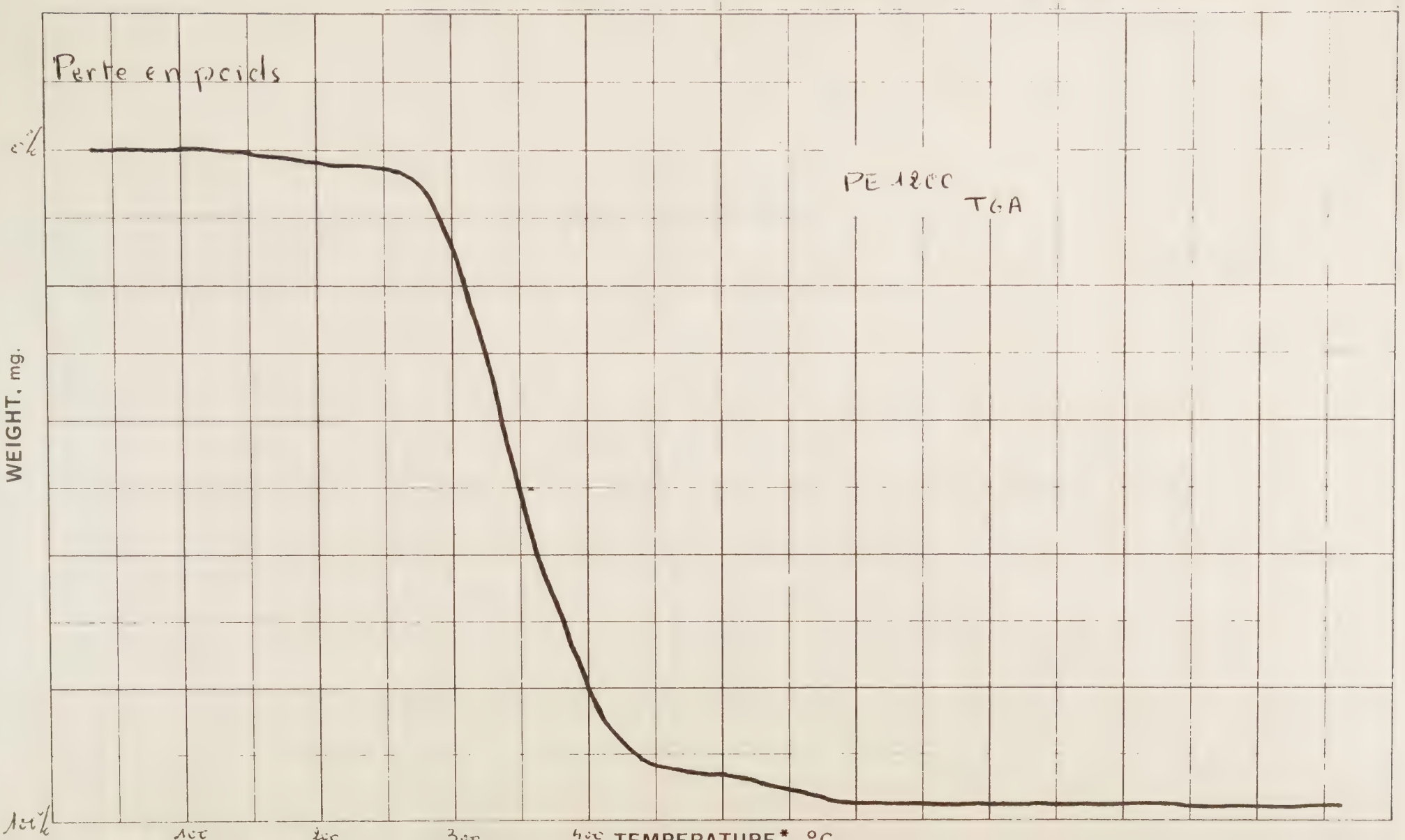
RUN NO. DATE

OPERATOR

HEATING RATE °C / min

ATM.

TIME CONSTANT sec



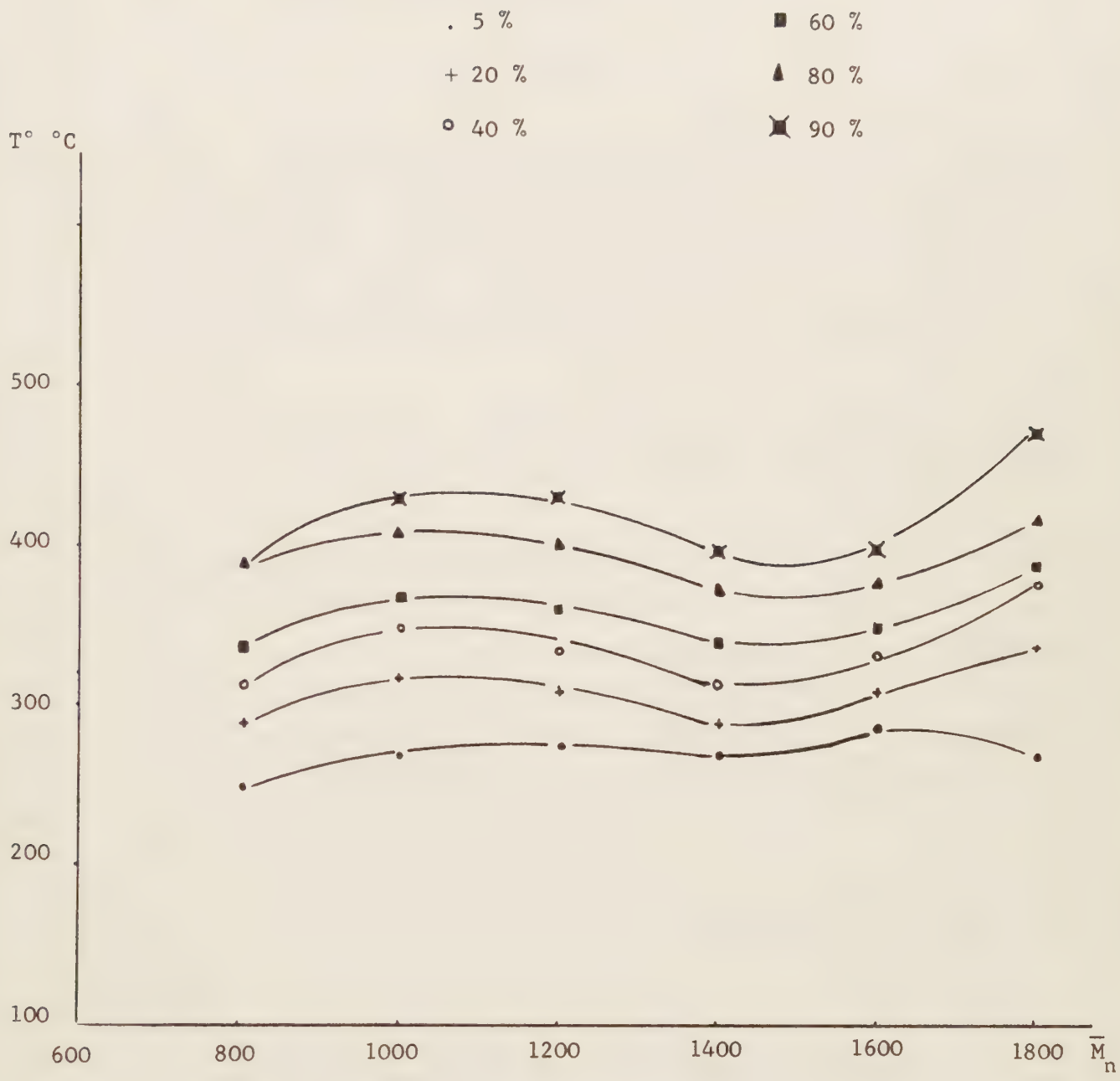
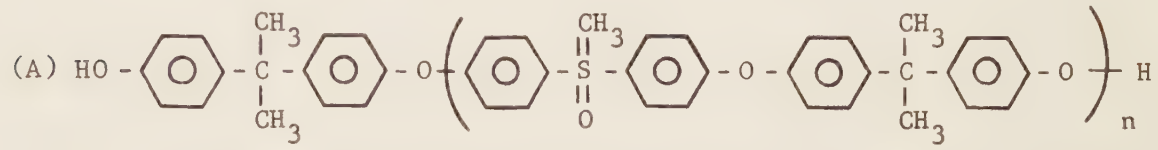


fig. 11 - Polyadipate d'hexane diol-1,6
Courbes température/masse molaire moyenne en nombre à perte de poids constante

II.1.3. Les polysulfones

II.1.3.1. Introduction (11)

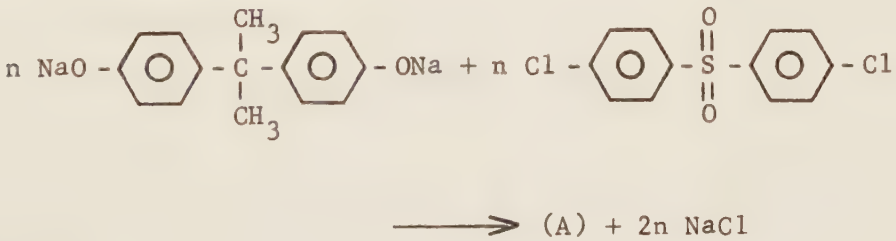
Les polysulfones utilisés dans l'industrie sont des polymères de masses molaires élevées contenant des groupes sulfones et des noyaux aromatiques dans la chaîne principale. Parmi les polysulfones habituellement utilisés, ceux résultant de la condensation du bis phénol A [bis(hydroxy 4 phényl) 2,2 propane] et de la bis(chloro 4 phényl) sulfone ont retenu notre attention. Leur formule générale est :



n variant entre 50 et 80 pour les polysulfones industriels de l'UNION CARBIDE CORPORATION (Bakélite Polysulfone).

Ce sont des solides clairs, rigides et durs dont le point de transition est situé entre 180 et 250°C. La rigidité de la chaîne est due aux groupements sulfones (SO_2) et phényles et la dureté du matériau aux ponts éthers*. Ils possèdent une bonne stabilité thermique et une inertie chimique relative. Ils peuvent être employés entre 150 et 200°C sans dégradation apparente.

La synthèse de ces produits s'effectue par polycondensation du sel de sodium de bisphénol A et de p. dichlorodiphénylsulfone suivant le schéma réactionnel :



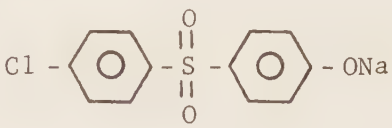
Le sel de sodium est préparé par action de 2 moles de soude sur le bisphénol A. Un solvant dipolaire et aprotique est nécessaire pour que la polycondensation soit effective.

* Nous avons traduit par dureté le terme américain "toughness" qui en fait est plus vague puisqu'il indique à la fois un allongement et une résistance à la rupture élevés.

Le DMSO est essentiel pour obtenir une vitesse de polymérisation rapide. La réaction s'effectue à 130-160°C pour obtenir une bonne dissolution du sel de sodium. Les masses molaires peuvent atteindre 250 000 en une heure.

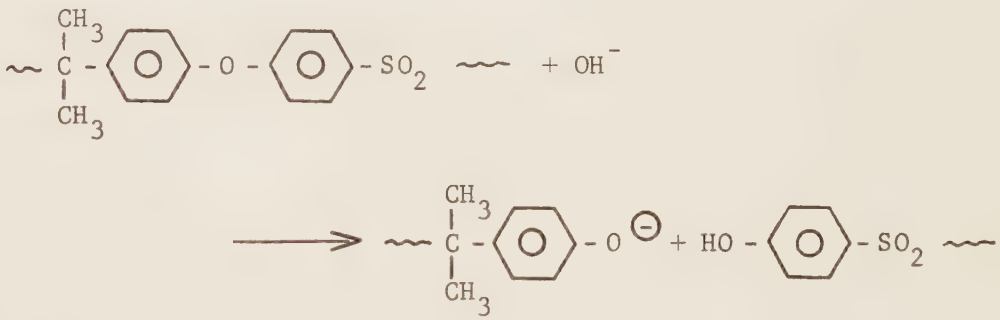
L'influence de la stoechiométrie est très importante (fig. 12).

Toute trace d'eau doit être éliminée avant la réaction de polycondensation, sinon l'hydrolyse du sel de sodium conduit à la formation de soude qui réagit avec le sulfone pour donner le sel de 4 chloro 4' hydroxy diphényl sulfone.



Ce qui entraîne une diminution de la fonctionnalité du produit (donc aboutit à des masses molaires plus faibles) (fig. 13).

La soude présente durant la polymérisation, conduit également à la formation d'ions phénoxydes



qui sont beaucoup moins réactifs.

Plus le rapport $\frac{\text{phénoxyde}}{\text{halogène}}$ augmente, plus les chaînes sont courtes.

Ceci nous montre qu'il faut prendre des précautions dans la synthèse de ces produits pour obtenir les masses molaires voulues.

Nous nous sommes attachés à préparer des polysulfones de faibles masses molaires (entre 800 et 5000).

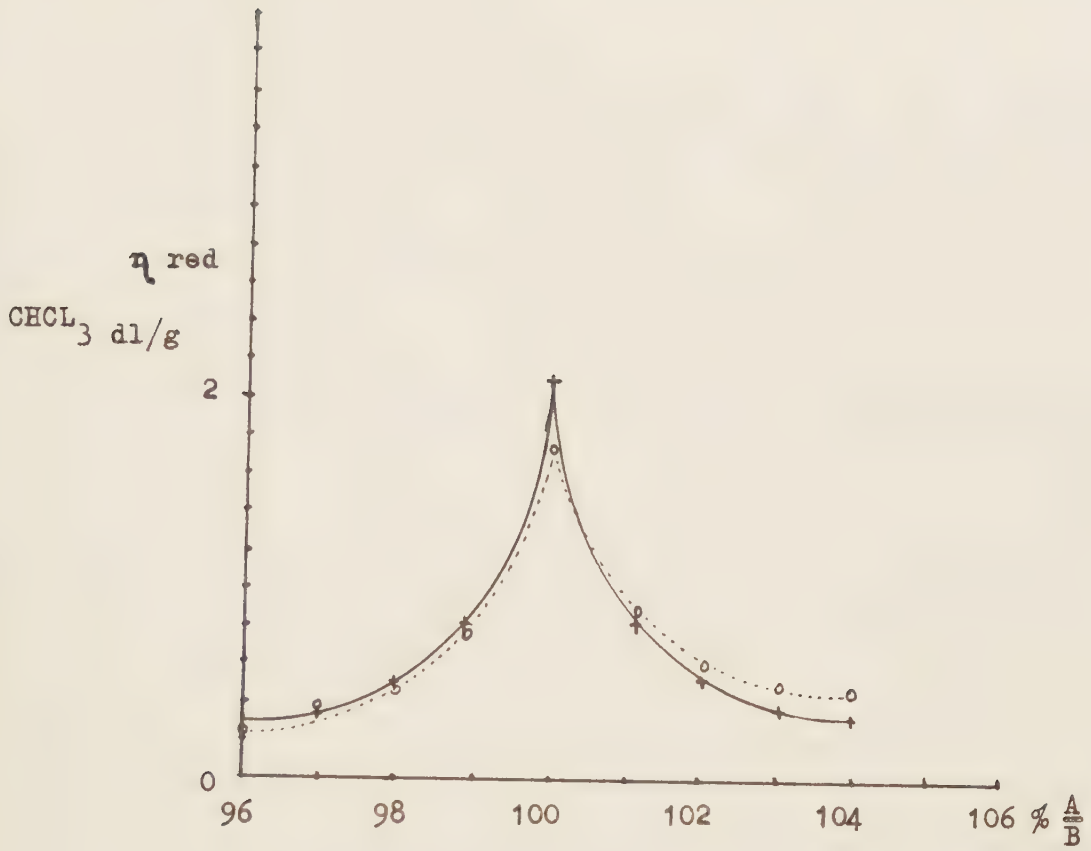


fig. 12 - Influence de la stoechiometrie
dans la synthèse des polysulfones

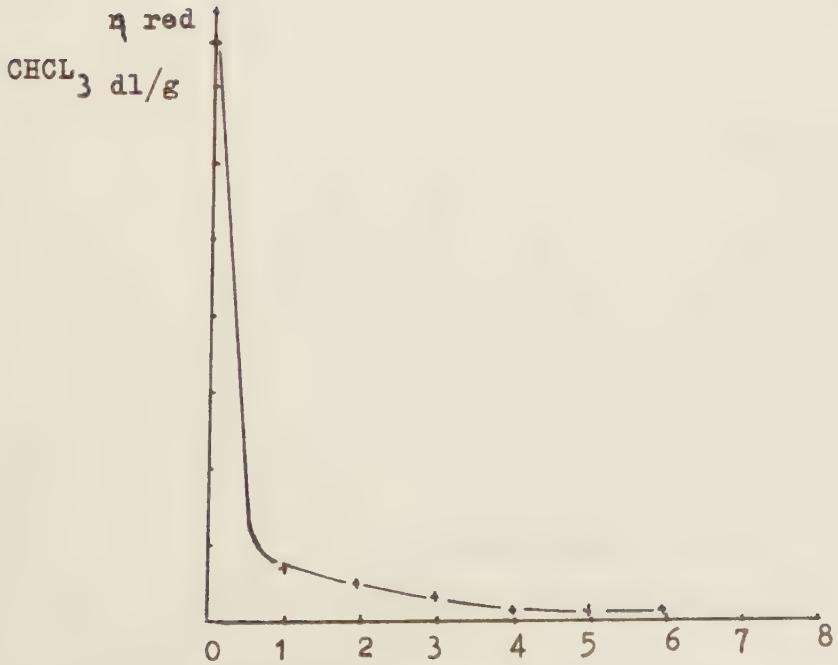
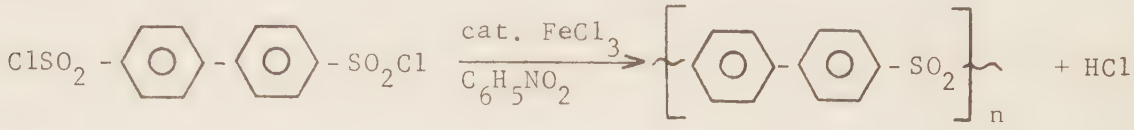


fig. 13 - Moles d'eau/Moles de sel de sodium
Influence de la teneur en eau
dans la synthèse des polysulfones

D'autres bisphénols et d'autres dichlorosulfones peuvent être utilisés et conduisent à des polymères à fusion plus ou moins élevée.

D'autres méthodes de synthèse sont utilisées :

Exemple :



Les polymères obtenus, de types différents, ont des masses molaires plus faibles et sont parfois branchés (attaque nucléophile en ortho et para).

II.1.3.2. Analyse infrarouge

Le spectre IR présente des bandes intenses à 6,65 μ et 12 μ caractéristiques des noyaux aromatiques para substitués.

Les vibrations du groupe sulfone sont observables à 9 μ et 13,2 μ et la vibration antisymétrique des ponts éthers à 8,05 μ.

Les spectres des produits obtenus sont identiques à ceux donnés par la bibliographie pour les polysulfones de masses molaires élevées.

II.1.3.3. Analyse taunométrique

M_n PS_1 = 2100

M_n PS_2 = 1500

M_n PS_3 = 1090

l'incertitude de la mesure dans le cas des faibles masses est de 5 %.

II.1.3.4. Analyse RMN

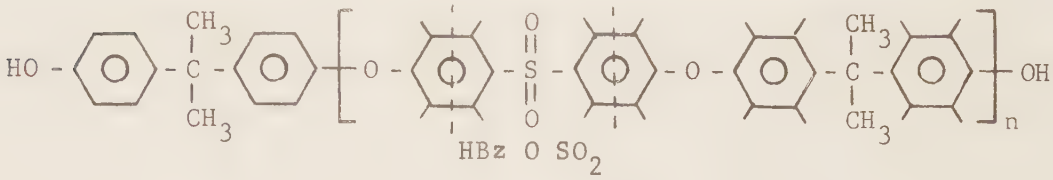
Le spectre présenté est celui de PS_1 mais les déterminations ont été faites sur tous les polysulfones.

Nous pouvons distinguer :

1 massif à 7 ppm correspondant aux protons benzéniques, formé de 2 massifs AA'BB' imbriqués l'un dans l'autre ; le premier correspondant aux protons en ortho d'un groupement SO_2, le second correspondant aux autres protons benzéniques.

1 pic à 1,6 ppm correspondant aux protons méthyliques.

Considérons la formule générale de ces produits :



nombre total de protons benzéniques : $16\,n + 8$

nombre total de protons O SO_2 : $4\,n$

nombre total de protons CH_3 : $6\,n + 6$

En effectuant les rapports d'intégration, il est possible de déterminer n.

Nous effectuons les calculs pour PS_1 à titre indicatif :

$$\frac{Bz \text{ autres}}{Bz \text{ à } SO_2} = \frac{12\,n + 8}{4\,n} = \frac{103}{29} \qquad n = 4$$

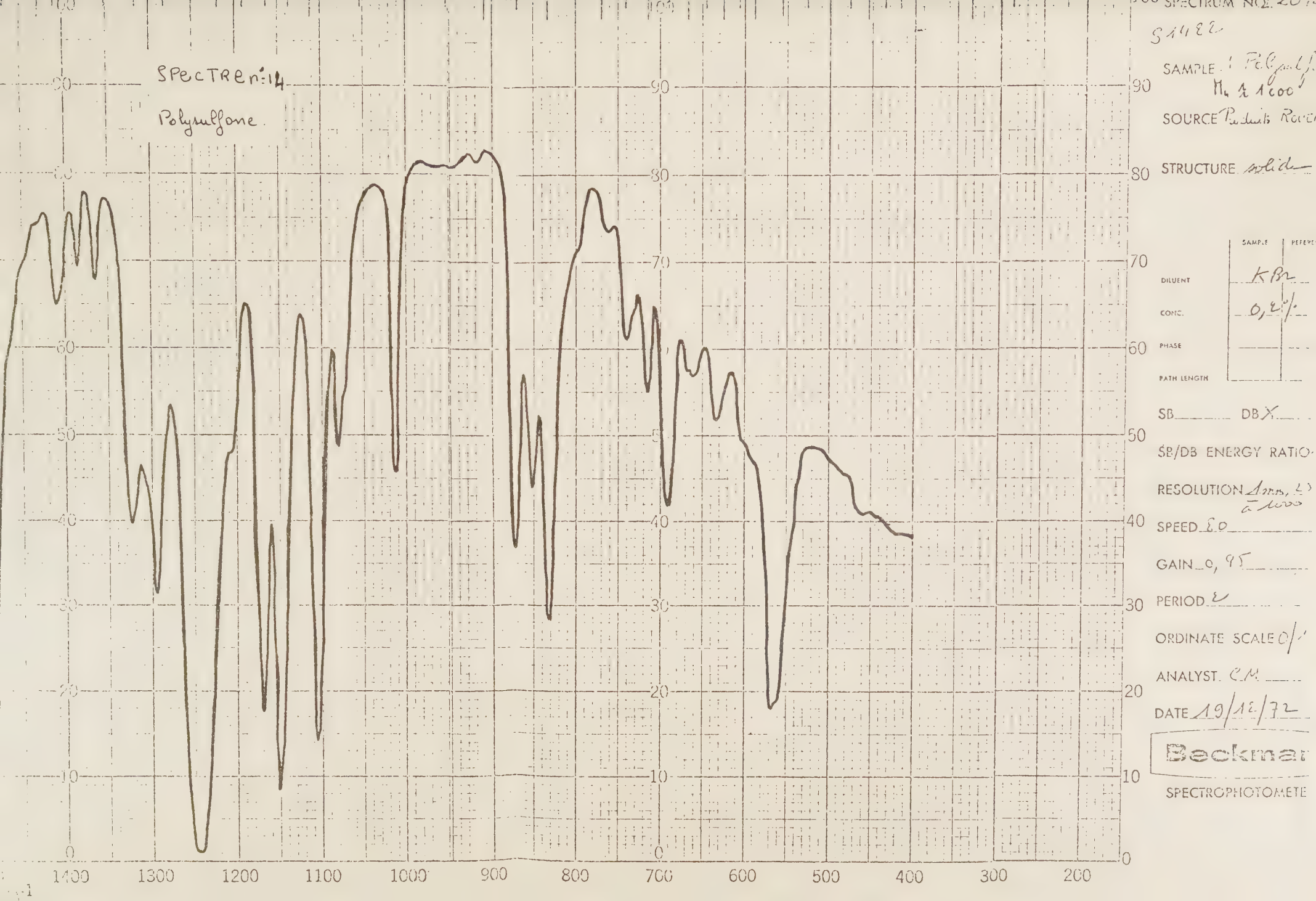
$$\frac{Bz}{CH_3} \quad \frac{16\,n + 8}{6\,n + 6} = \frac{132}{55} \qquad n = 4$$

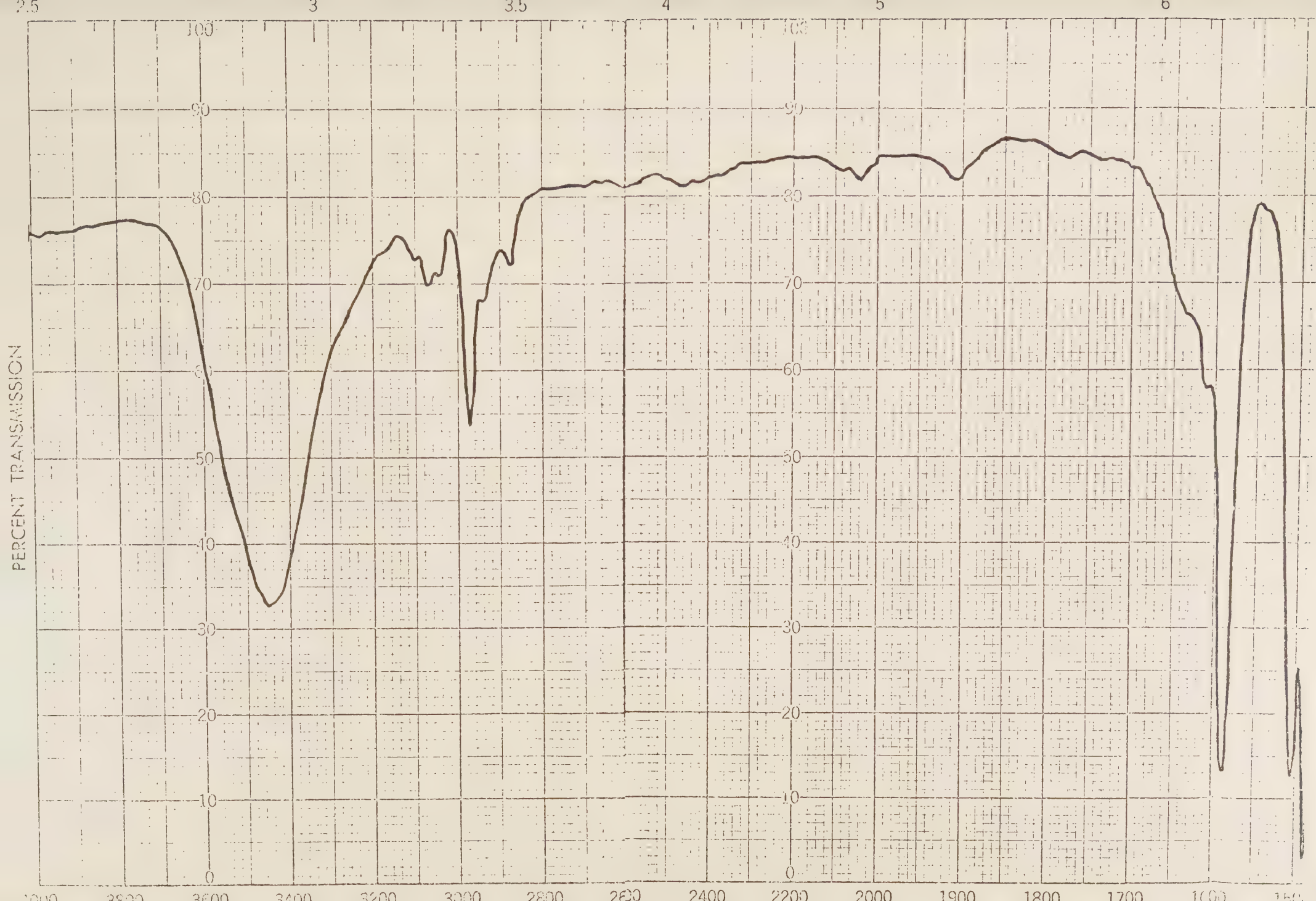
Résultats :

$PS_1 \longrightarrow n \approx 4 \Longrightarrow M_n \approx 2000$

$PS_2 \longrightarrow n \approx 3 \Longrightarrow M_n \approx 1550$

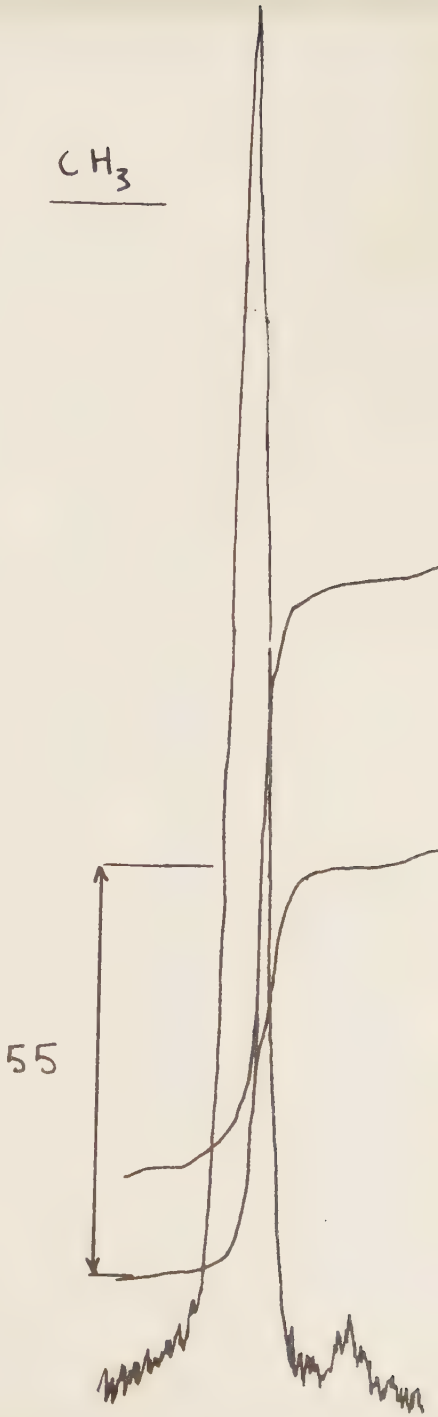
$PS_3 \longrightarrow n \approx 2 \Longrightarrow M_n \approx 1100$


SPECTRE n°14
Polysulfone
SPECTRUM NO. 2
SAMPLE
SOURCE
STRUCTURE solide
SAMPLE
DILUENT KBr
CONC. 0,2%
PHASE
PATH LENGTH
SB DB X
SB/DB ENERGY RATIO
RESOLUTION
SPEED 2.0
GAIN 0,95
PERIOD 2
ORDINATE SCALE
ANALYST C.M.
DATE 19/12/72
Beckman
SPECTROPHOTOMETE
100
90
80
70
60
50
40
30
20
10
0
1400
1300
1200
1100
1000
900
800
700
600
500
400
300
200


2.5
3
3.5
4
5
6
PERCENT TRANSMISSION
100
90
80
70
60
50
40
30
20
10
0
3800
3600
3400
3200
3000
2800
2600
2400
2200
2000
1900
1800
1700

RMN
PolySulfone

Spectre n° 15



II.1.3.5. Analyse thermique différentielle

Les thermogrammes présentent un point de transition bien marqué.

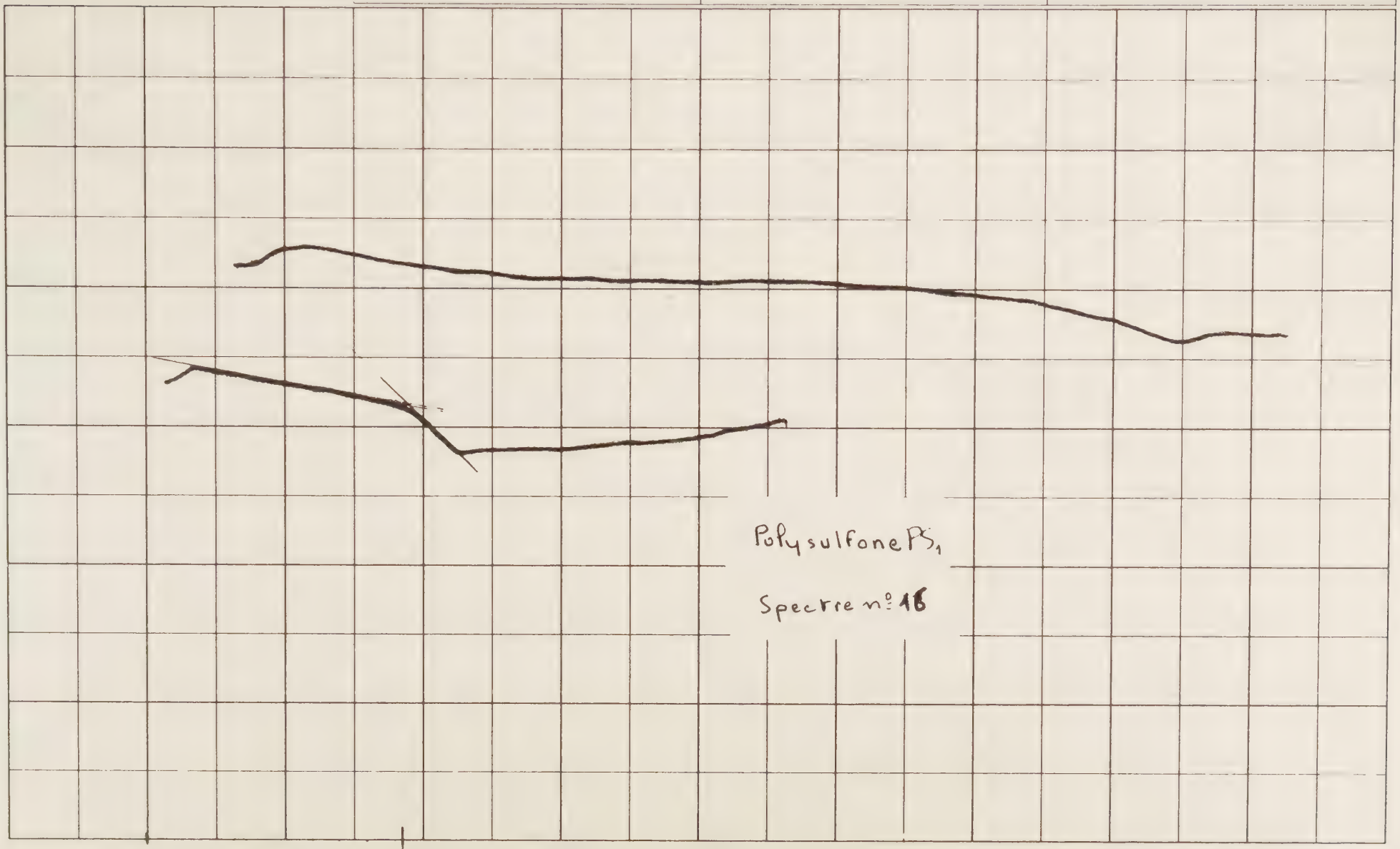
T_g PS_1 145°C

T_g PS_2 111°C

T_g PS_3 79°C

Nous avons vérifié l'absence de monomères de départ : la présence en très faible quantité de ces produits modifie le thermogramme du copolycondensat. 2 points de fusion viennent se superposer au point de transition ; ces points de fusion correspondent au bisphénol A et à la bis(chloro 4 phényl)sulfone. (spectres 16 et 17)

SIZE	ATM. ,		MM RUN NO.
REF.		T	△ T DATE
PROG. MODE	SCALE	20 °C IN	0.5 °C IN OPERATOR
RATE 20 °C MIN, START -100 °C	SHIFT	IN.	IN. BASE LINE SLOPE



SIZE

REF.

PROGRAM MODE

RATE 20 °C/MIN, START 0 °C

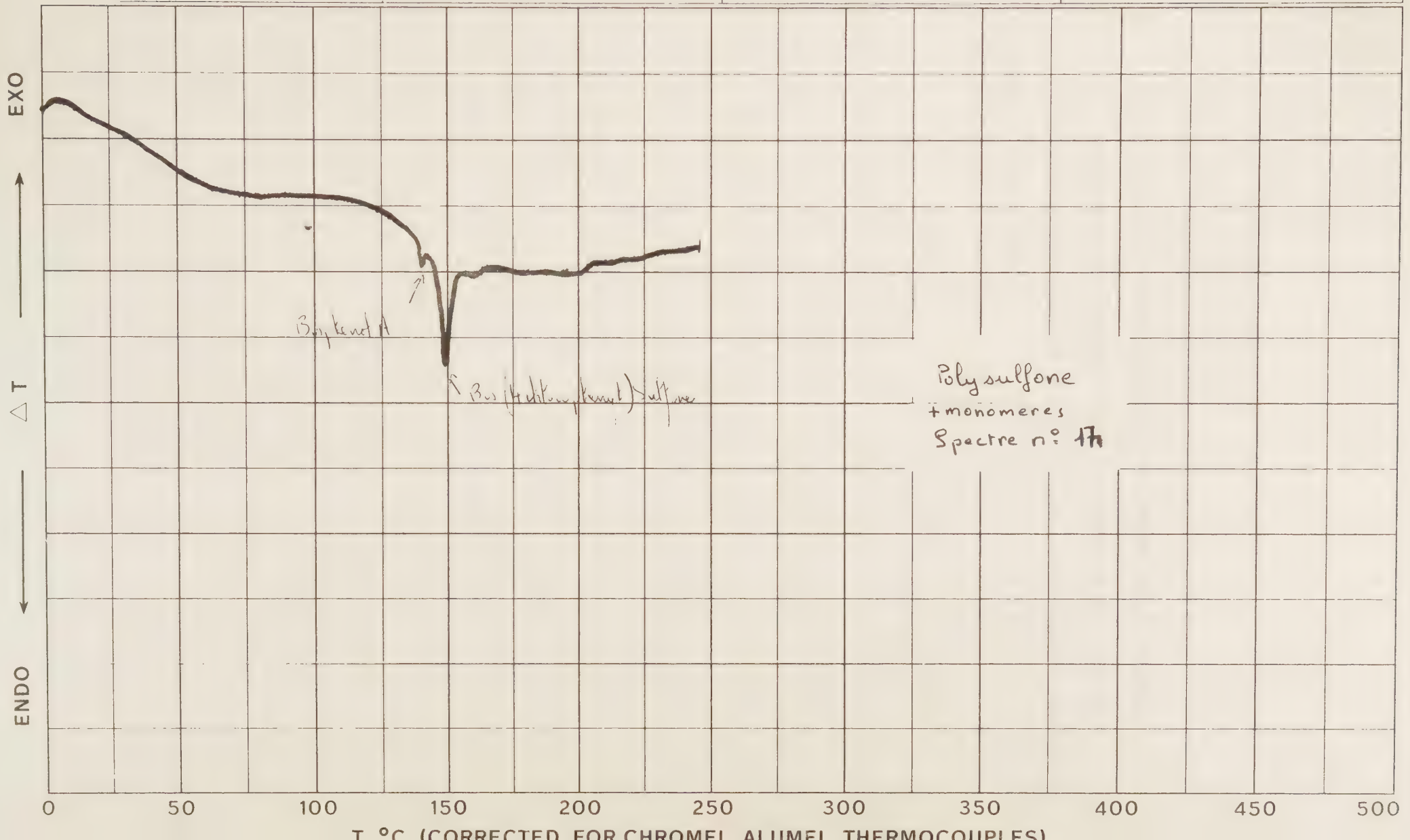
ATM.

	T	△ T
SCALE SETTING	50 °C/IN.	0.5 °C/IN.

RUN NO.

DATE

OPERATOR



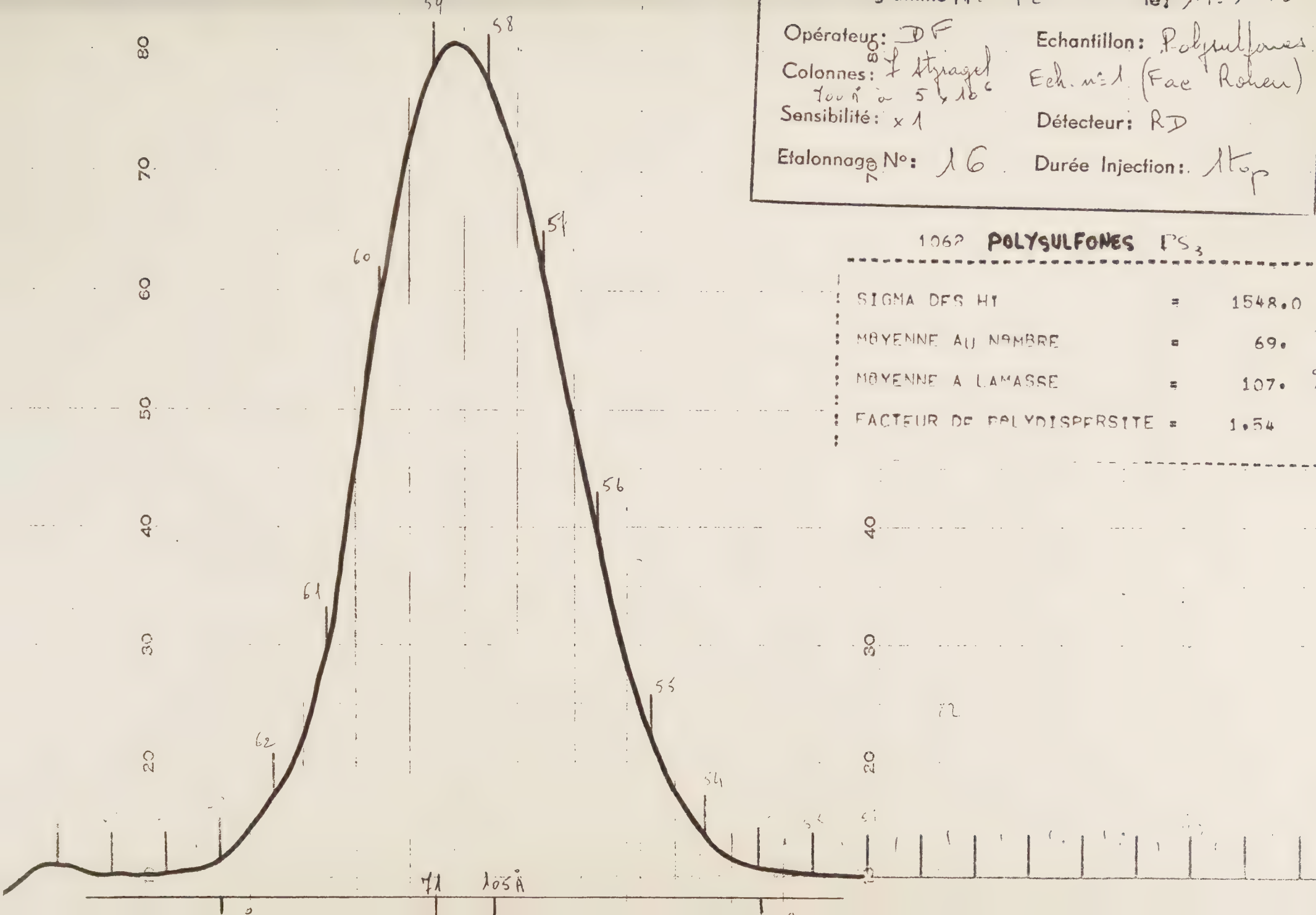
II.1.3.6. Analyse GPC (spectre 18)

Nous n'avons pu analyser que le polysulfone PS_3.

Sa longueur de chaîne moyenne en nombre est $\bar{A}_n = 69$ Å.

Sa longueur de chaîne moyenne en poids est $\bar{A}_w = 107$ Å.

La polydispersité est donc $\frac{\bar{A}_w}{\bar{A}_n} = 1,54$ donc du même ordre de grandeur que pour l'hycar.

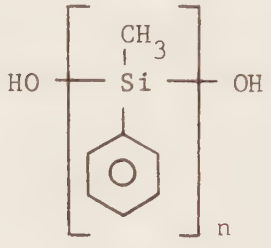


Opérateur: DF
Colonnes: 7 Styragel 700 Å à 5 x 10⁶
Sensibilité: x 1
Etalonnage N°: 16
Echantillon: Polysulfones Ech. n°1 (Fac Rohen)
Détecteur: RD
Durée Injection: 1 top
1062 POLYSULFONES PS3
SIGMA DES HI = 1548.0
MOYENNE AU NOMBRE = 69.
MOYENNE A LAMASSE = 107.
FACTEUR DE POLYDISPERSITE = 1.54
58
57
60
56
61
55
62
54
71
105 Å

II.1.4. Les polysiloxanes

II.1.4.1. Introduction

Nous avons utilisé un poly méthyl phényl siloxane de formule :



déjà utilisé par BONNET (17).

Nous rappelons quelques unes de ses caractéristiques.

II.1.4.2. Caractéristiques

$n \approx 6$

$\bar{M}_n \approx 800$

$[\eta]^{25°}_{C_6H_6} = 0,01$ 100 ml.g^{-1}

% OH $\approx$ 4,6 %

Nous n'insisterons pas sur ces polymères, les études sur la copolycondensation avec l'hycar n'ayant pu être menées à leurs termes.

II.2. MODIFICATION DES EXTREMITES

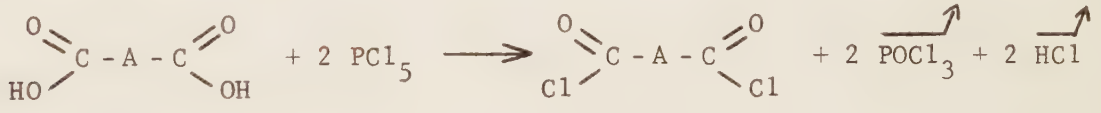
II.2.1. Synthèse du chlorure d'acide de l'hycar

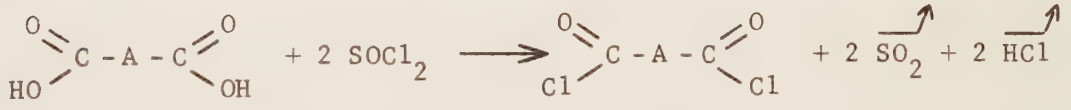
Nous avons essayé plusieurs méthodes de synthèse utilisant des agents chlorurants différents : l'oxychlorure de phosphore $POCl_3$, le pentachlorure de phosphore PCl_5, le chlorure de thionyle $SOCl_2$.

La première méthode utilise le sel de sodium d'un diacide suivant le schéma réactionnel (12) :

(1)

La seconde et la troisième (13), (14) sont plus avantageuses ; elles permettent l'utilisation directe du diacide sans passer par le sel de sodium :

(2) 

(3) 

Nous avons appliqué successivement ces trois méthodes au polybutadiène ωω' dicarboxylique.

La première méthode n'est pas satisfaisante : les sels minéraux formés sont très difficilement extractibles.

Les deux autres méthodes présentent un intérêt certain : les produits secondaires formés sont volatils donc facilement éliminés.

II.2.2. Analyse (spectre 18 bis)

Les spectres infrarouges des chlorures d'acide préparés présentent un déplacement de la bande C = O vers les plus fortes longueurs d'onde :

C = O acide	C = O chlorure d'acide
1710-1720 cm^{-1}	1800 cm^{-1}

Nous rappelons que le spectre RMN ne se trouve pas modifié ; en effet, les protons hydroxy n'étant pas repérables, on ne peut vérifier la formation du chlorure d'acide.

Nous avons utilisé le pentachlorure de phosphore pour les premiers essais, le chlorure de thionyle pour les synthèses du Plan d'Experiences et les synthèses en grosses quantités.

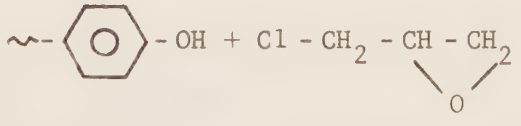
II.2.2. Modification des extrémités du polysulfone

II.2.2.1. Terminaisons diphénolates

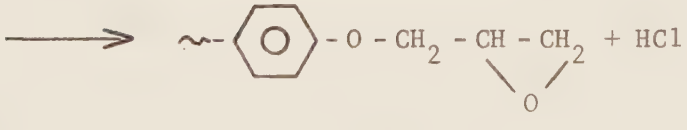
La modification s'effectue comme dans la synthèse des polysulfones (5).

II.2.2.2. Terminaisons diépoxy (15)

Nous avons utilisé la réaction de synthèse des diglycidyl éther de bisphénol A (DGEBA).



chloro-1 époxy-2,3 propane
(épichlorhydrine)

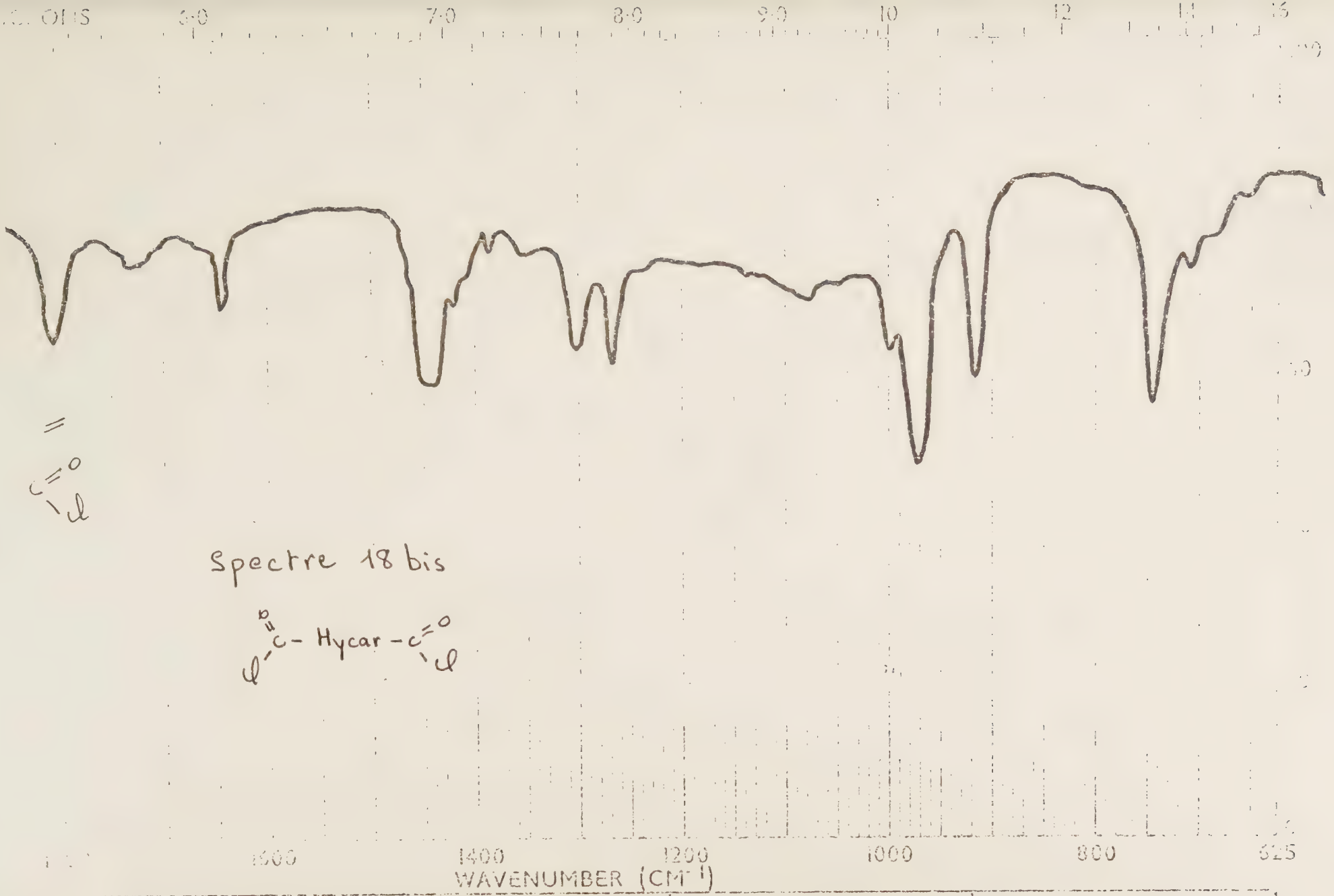


Cette réaction s'effectue en milieu solvant en présence de soude qui joue le rôle de catalyseur et neutralise l'acide chlorhydrique formé. Il faut respecter le rapport stoechiométrique :

$$\frac{\text{polysulfone}}{\text{épichlorhydrine}} = \frac{1}{2}$$

de manière à obtenir deux terminaisons réactives.

II.2.2.3. Analyse des produits modifiés



Spectre 18 bis

REMARKS

SCAN SPEED

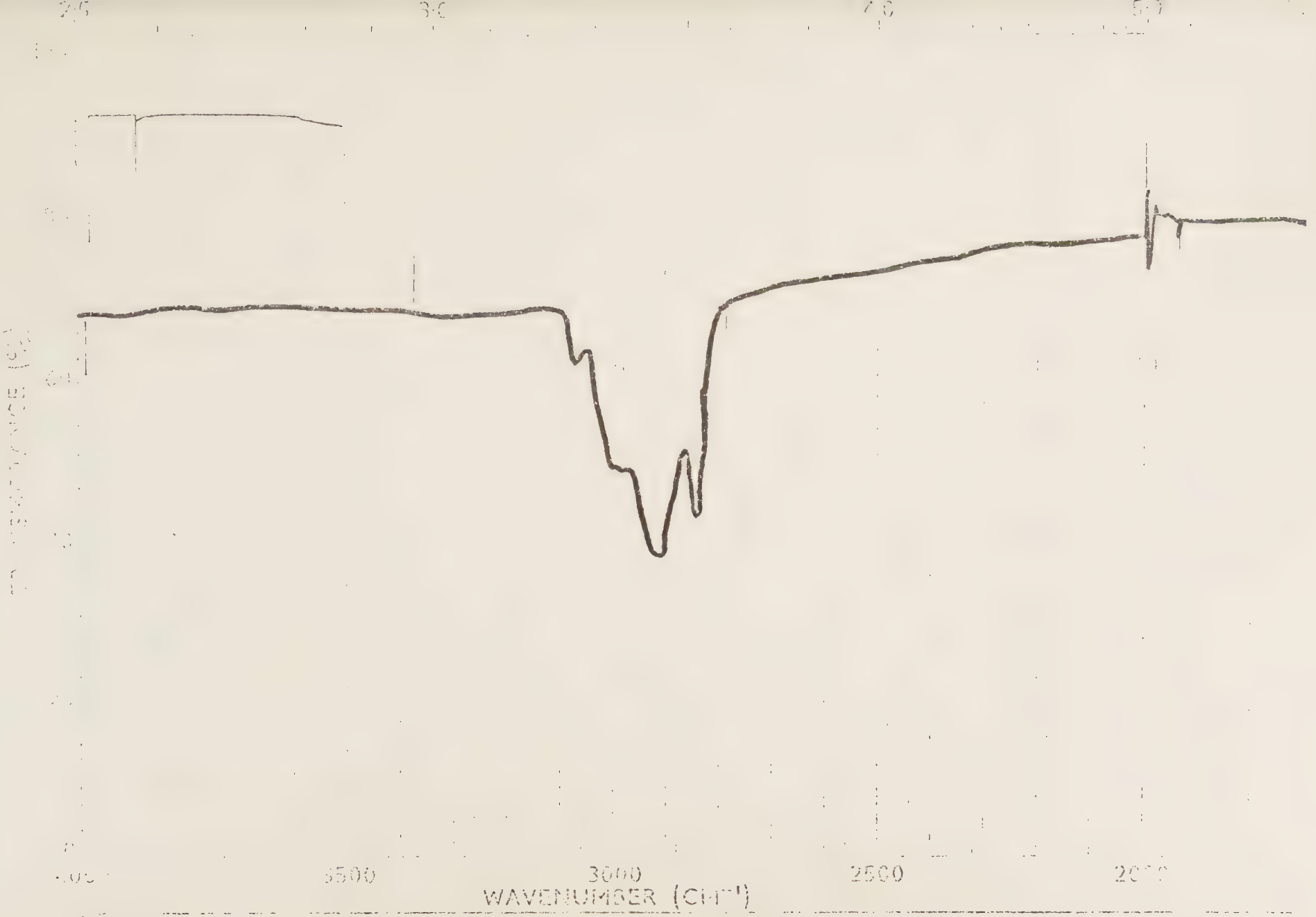
SLIT

PERKIN-ELMER

OPERATOR

DATE

REF. NO.



SAMPLE

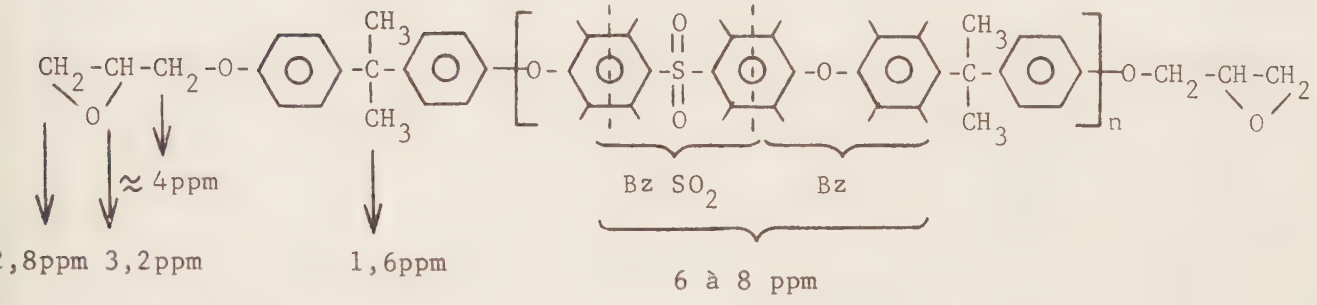
SOLVENT

CONCENTRATION

CELL PATH

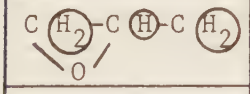
II.2.2.3.1. Analyse RMN (spectre 19)

Considérons la formule des produits synthétisés



Nous avons effectué les rapports d'intégration comme pour les polysulfones non modifiés.

Tableau 7

	nombre de protons	$DGEPS_1$	$DGEPS_2$	$DGEPS_3$
Bz	16 n + 8	195	176	158
	10	24	32	44
CH_3	6 n + 6	77	78	80

Ce type de calculs a été effectué par HAMMERICH et WILLEBOORDSE (16) sur des diglycidyl éthers de bisphénol A (industriellement DGEBA).

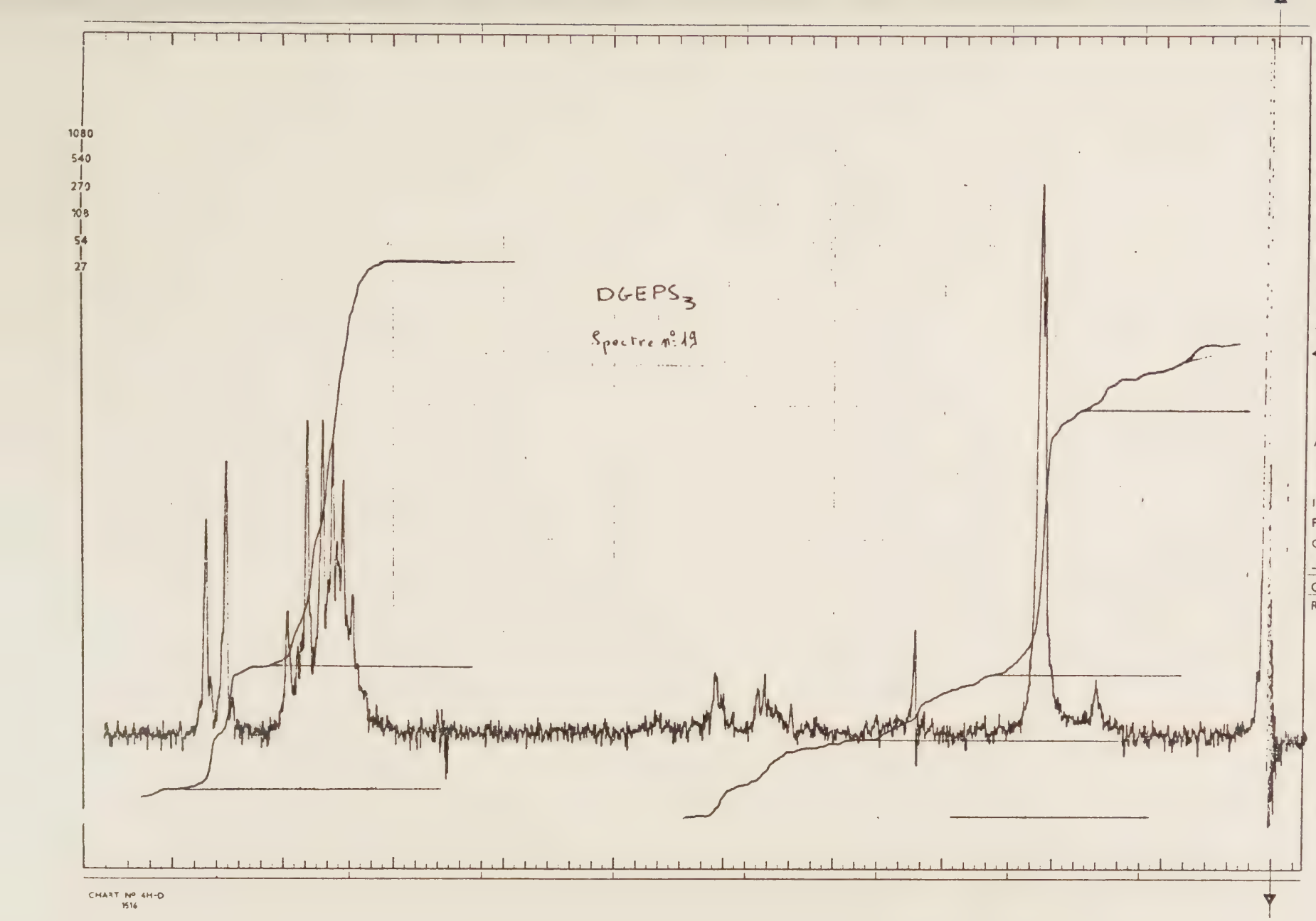
Nous avons trouvé pour les diglycidyl éther $\omega\omega'$ des polysulfones (DGEPS) :

$DGEPS_1$ $\quad n \approx 4 \Rightarrow \bar{M}_n \approx 2100$

$DGEPS_2$ $\quad n \approx 3 \Rightarrow \bar{M}_n \approx 1700$

$DGEPS_3$ $\quad n \approx 2 \Rightarrow \bar{M}_n \approx 1200$

Nous observons une très bonne concordance avec les déterminations antérieures.



SPECTRUM NO.
DATE
FREQ.
NUCLEUS
COMPOUND

SOLVENT
CONC.
REFERENCE
LOCK
TEMP. °C
R.F. LEVEL
A.F. LEVEL
OBSERVE
LOCK
SD
AMPLITUDE
OBSERVE
LOCK
INTEGRATOR
FILTER Hz
OFFSET PPM
FREQ.—FIELD/FREQ.—FIELD

OPERATOR
REMARKS

SWEEP TIME (SEC.)

25	50	100	250	500
1000	2500	5000	10000	

SWEEP WIDTH

x1/20	x1/10	x1/5	x1/2	x1
27	54	108	270	540

x2	x5	x10	PPM
1080	2700	5400	Hz

CHART Nº 4H-D
1516

JEOL

II.2.2.3.2. Analyses taunométriques

Elles ont été effectuées dans le chloroforme à 35°C.

Les résultats sont les suivants :

$DGEPS_1 \longrightarrow \bar{M}_n = 2150$

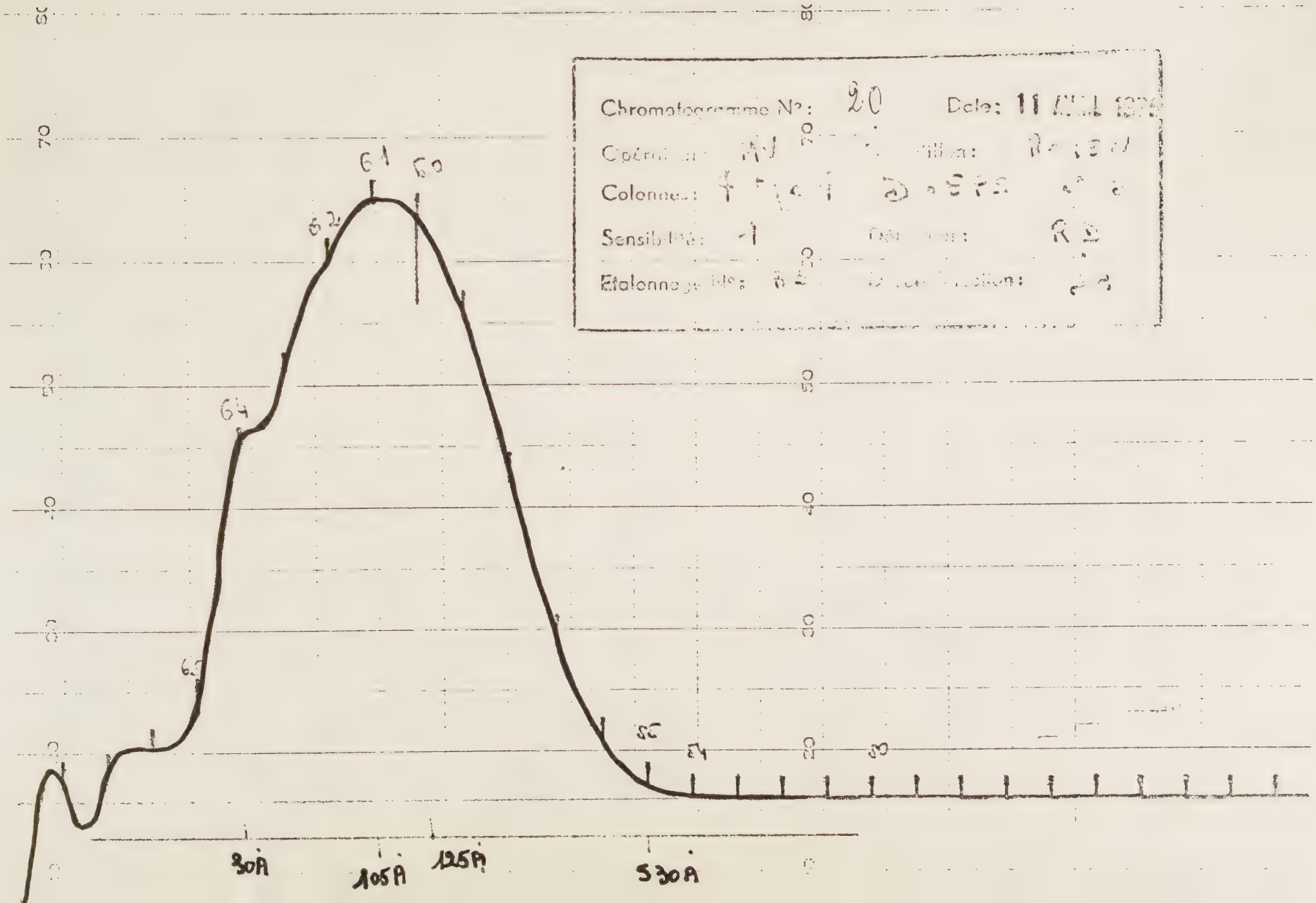
$DGEPS_2 \longrightarrow \bar{M}_n = 1600$

$DGEPS_3 \longrightarrow \bar{M}_n = 1200$

(Incertitude 5 %)

II.2.2.3.3. Analyse GPC des DGEPS (spectre 20)

L'épaulement aux environs de 30 Å rend les calculs de longueurs de chaînesmoyennestrès délicats à mener. Nous supposons cet épaulement dû à un reste d'épichlorhydrine.

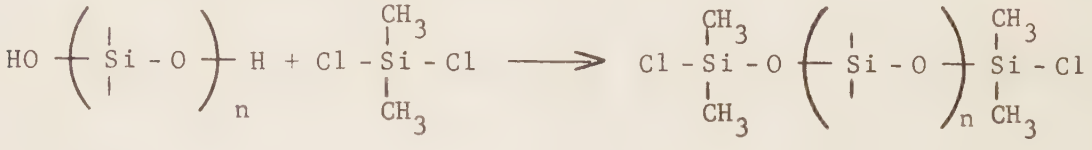

Chromatogramme N°: 20
Date: 11
Colonnes:
Sensibilité:
Etalonnage N°:
61
60
62
64
30Å
105Å
125Å
530Å

II.2.3. Modification des extrémités de polysiloxanes

II.2.3.1. Terminaisons dichlorées

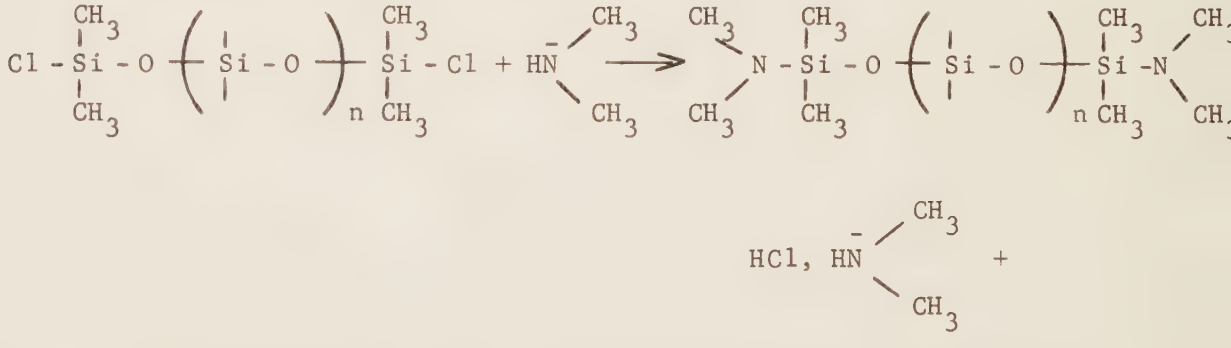
La modification est simple et très bien décrite dans des travaux antérieurs : (17)

L'action du diméthyl dichloro silane en excès sur une huile polysiloxanique permet sans allongement notable de chaîne de modifier les terminaisons hydroxy en terminaisons chloro.



II.2.3.2. Terminaisons diméthylaminées

L'action de la diméthylamine sur le composé précédent dans l'éther anhydre aboutit à la formation d'une huile polysiloxanique à terminaisons diméthylaminées : (18)



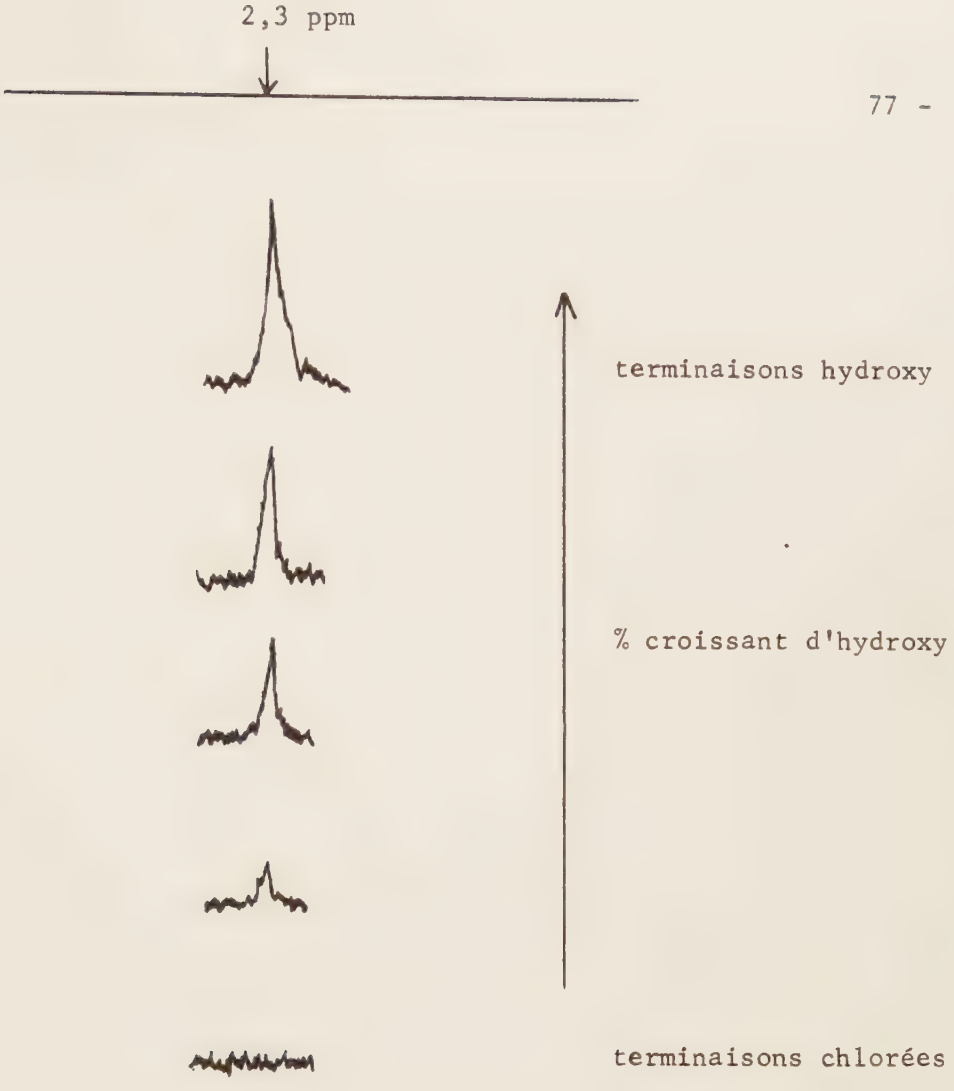
Les produits de ce type sont très instables et doivent être protégés de l'humidité.

Nous avons transformé les extrémités -Si-OH d'une huile polyméthylphénylsiloxane en terminaisons chlorées puis aminées.

II.2.3.3. Analyse RMN

Nous avons pu analyser en RMN les produits à terminaisons chlorées mais pas ceux à terminaisons diméthylaminées qui s'hydrolysent trop rapidement.

Nous avons observé sur l'huile modifiée l'absence de protons hydroxy puis après quelques minutes à l'air libre une proportion croissante de protons hydroxy due à l'hydrolyse des fonctions terminales (spectre 21).



Etude RMN de l'hydrolyse d'une huile
poly méthyl phényl siloxane

Spectre n° 21

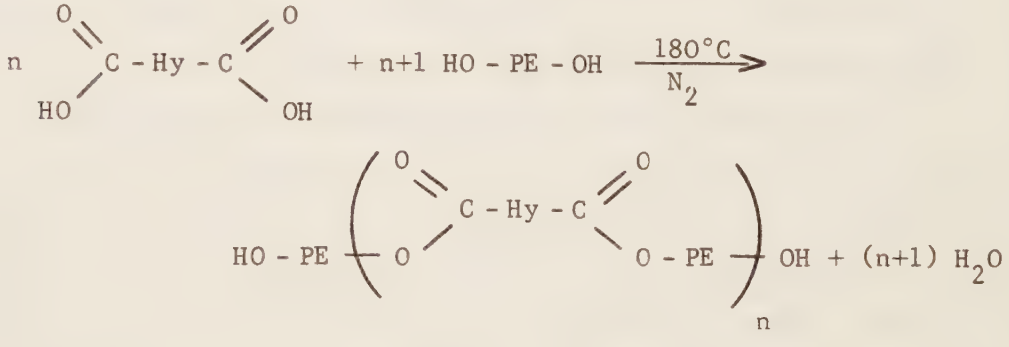
III - POLYCONDENSATION

III.1.HYCAR-POLYADIPATE D'HEXANE-DIOL-1,6

III.1.1. E T U D E S P R E L I M I N A I R E S : (Hycar + PE 600)

III.1.1.1. Essais préliminaires relatifs au choix de la méthode de polycondensation

Nous avons à condenser un diacide et un dialcool, la méthode à priori la plus simple à utiliser est la réaction en masse sous atmosphère inerte des deux oligomères (cf. chapitre 1).



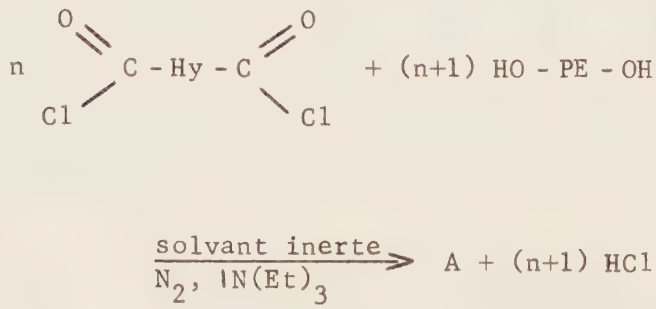
Cette méthode s'est avérée inopérante, la viscosité intrinsèque du produit final est peu différente de celle du mélange. Par ailleurs, la température de réaction est suffisamment élevée pour amener des réactions de réarrangement ou de dégradation du polyester. Nous avons donc abandonné cette méthode.

Des essais de préparation en milieu solvant en présence de catalyseurs acides tel que l'acide para-toluène-sulfonique ont donné des mélanges contenant des agrégats de produits insolubles d'aspect granuleux et de couleur noirâtre.

Les double-liaisons de l'hycar, en présence de tels catalyseurs, ont sans doute donné lieu à des réactions de réticulation interchaînes.

Des modifications des conditions de travail, température, solvant,... n'ont rien apporté de nouveau. Nous avons donc choisi une autre voie d'accès fréquemment utilisée : la modification des extrémités acides (cf. chapitre 2).

La réaction alors utilisée est la suivante :



$$n \quad {}^{O}_{Cl}\!\!>\!C - Hy - C\!<\!{}^{O}_{Cl} \quad + (n+1)\ HO - PE - OH$$

$$\xrightarrow[N_2,\ IN(Et)_3]{\text{solvant inerte}} A + (n+1)\ HCl$$

L'amine tertiaire est employée pour fixer le chlorure d'hydrogène dégagé par la réaction sous forme de chlorhydrate.

Le premier problème qui s'est posé a été l'élimination du chlorhydrate de triéthylamine formé en cours de réaction.

Dans un premier temps nous avons effectué la réaction dans le chlorure de méthylène sec. Le produit final et le chlorhydrate sont solubles tous les deux dans ce solvant. Il nous faut donc trouver un non solvant de l'un des produits pour éliminer le composé parasite. Le benzène satisfait à ces conditions ; il dissout le copolycondensat mais pas le chlorhydrate. D'autres solvants ont été essayés mais ils n'ont permis qu'une élimination partielle du chlorhydrate, une partie restant incluse dans la maille du polybutadiène, celui-ci précipitant également dans ces solvants. Plutôt que d'effectuer des reprécipitations dans le couple solvant-non solvant chlorure de méthylène/benzène, nous avons choisi pour le Plan d'Expériences de faire réagir nos produits dans le benzène et de filtrer sitôt la réaction terminée sur fritté n°4.

La technique expérimentale mise au point, nous sommes passés à l'étude de la réaction.

III.1.1.2. Influence de la durée de la réaction sur la viscosité intrinsèque du copolycondensat à température constante (fig. 22)

La viscosité intrinsèque est exprimée en 100 $cm^3.g^{-1}$; elle est déterminée dans le chlorure de méthylène.

Toutes les réactions sont effectuées à 0°C dans les mêmes conditions avec un léger excès de PE pour obtenir des terminaisons PE. Nous constatons une augmentation notable de la viscosité intrinsèque quand la durée de la réaction augmente. Il y a donc augmentation de la masse molaire, cet accroissement de $[\eta]$ ne semblant pas avoir d'origine structurale.

III.1.1.3. Influence de la température de réaction sur la viscosité intrinsèque à temps de réaction constant (fig. 23)

Nous avons étudié l'influence de la température entre 0 et 40°C (température d'ébullition du chlorure de méthylène).

Nous obtenons une courbe à minimum ; habituellement, ce type de courbes est caractéristique de phénomènes de transfert. Nous essayons dans la suite de ce travail de trouver une explication à cela.

III.1.1.4. Influence de la stoechiométrie (fig. 24)

Nous avons préparé des copolycondensats à terminaisons hycar en faisant varier le pourcentage de polyesters entrant en réaction. Le tableau suivant indique les rapports stoechiométriques utilisés et les viscosités obtenues (mesurées dans le benzène à 25°C.

Tableau 8

	Co_{100}	Co_{101}	Co_{102}	Co_{103}	Co_{105}	Co_{106}	Co_{104}
Hy	10	10	10	10	10	10	10
PE	1	2	3	4	6	8	10
$[\eta]$	0,33	0,28	0,64	0,34	0,27	0,30	0,39

La courbe $[\eta]$ en fonction du rapport stoechiométrique $\frac{PE}{hycar}$, montre un maximum de la viscosité intrinsèque pour $\frac{PE}{hycar} = 0,3$ largement au-dessus de la viscosité intrinsèque obtenue pour le rapport stoechiométrique 1. (Cette dernière est en accord avec les résultats trouvés en

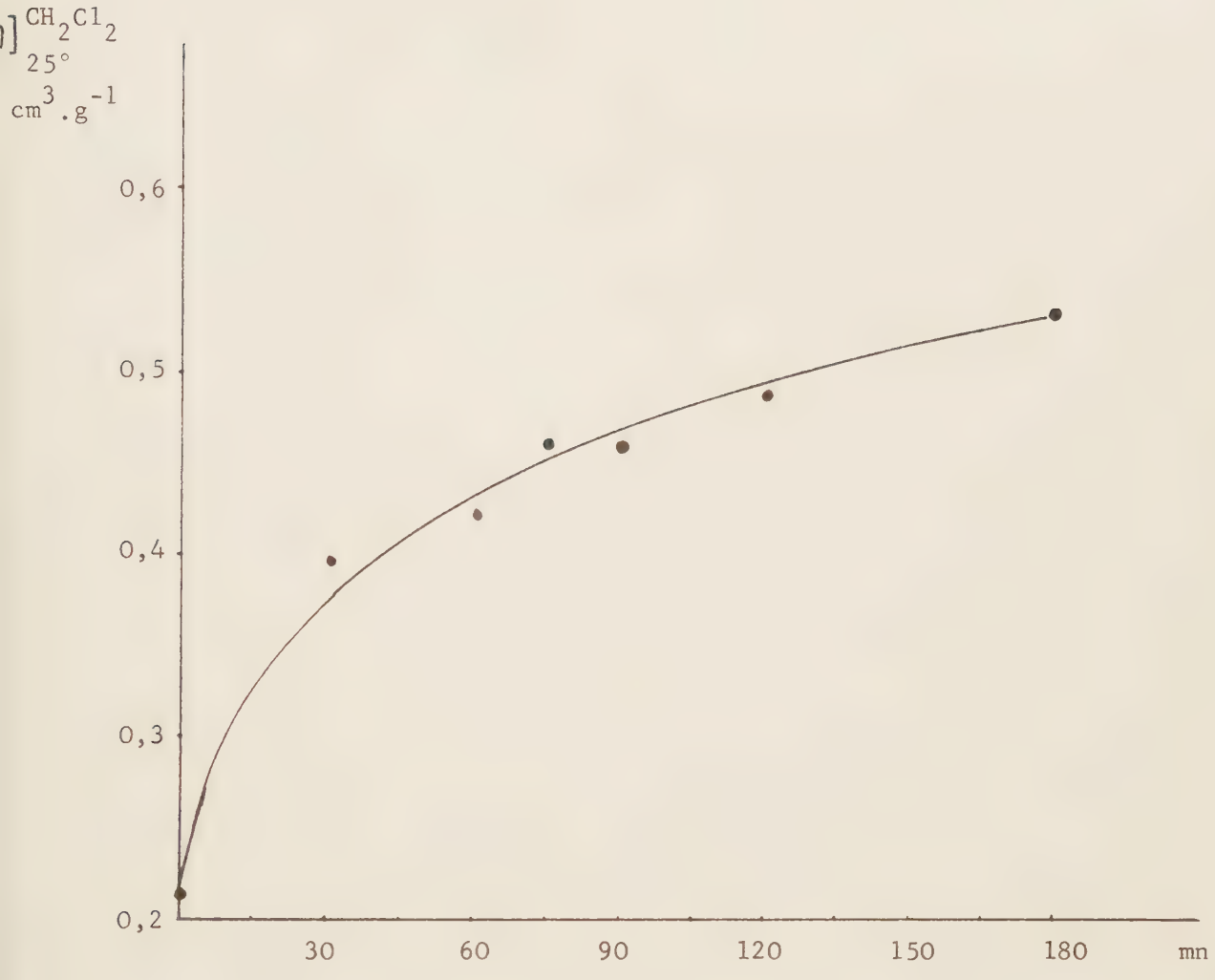


fig. 22 - Influence de la durée de la réaction sur la viscosité intrinsèque du copolycondensat hycar-polyadipate d'hexane diol-1,6 (600)

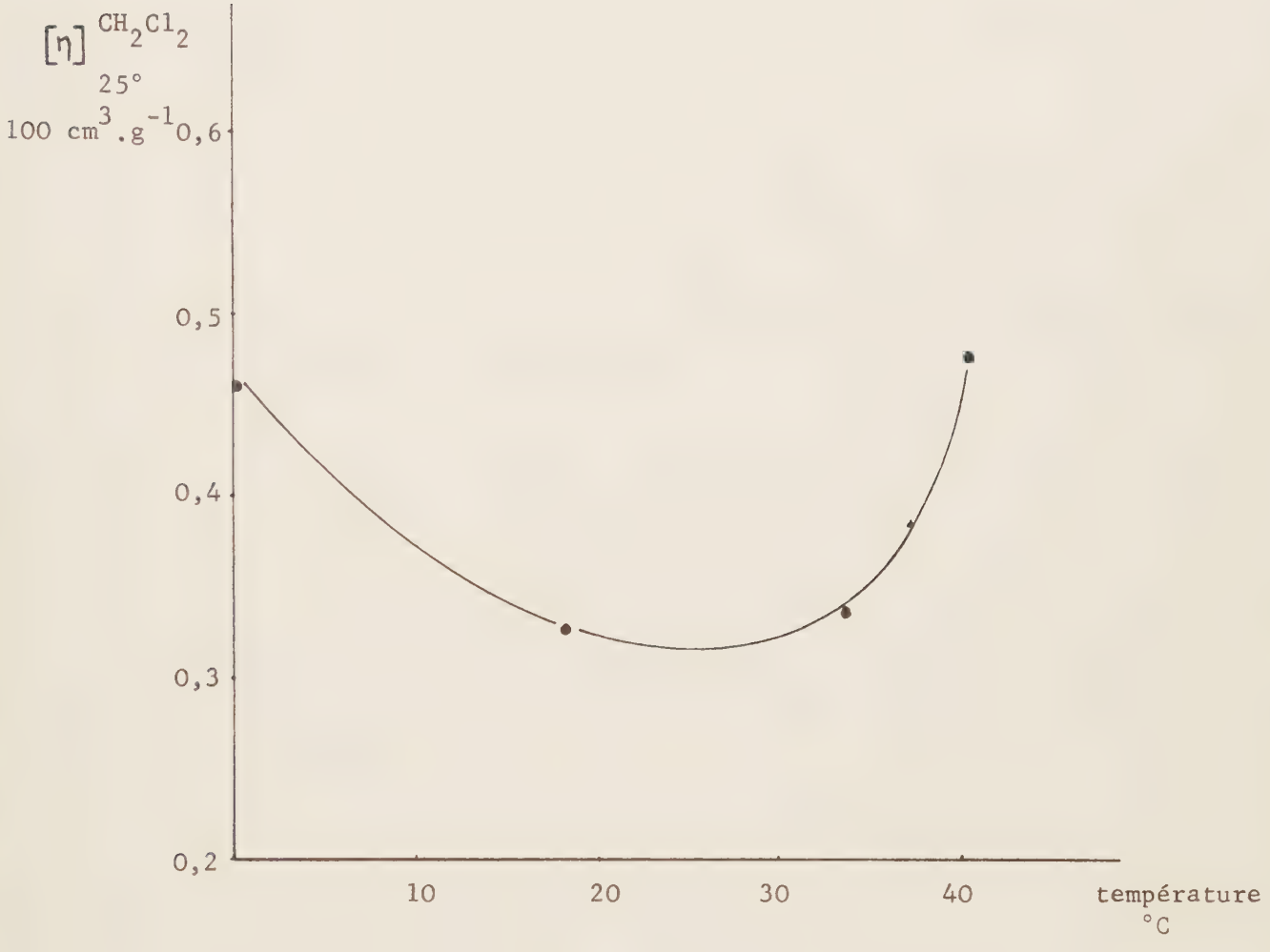


fig. 23 - Influence de la durée de la réaction sur la viscosité intrinsèque du copolycondensat hycar-polyadipate d'hexane diol-1,6 (600)

III.1.1.2. pour un temps de 30 mn à la température 0°C : $[\eta] = 0,40$).

Une seule hypothèse permet d'expliquer ce maximum en dehors de la stoechiométrie $\frac{1}{1}$. Il se produit une réaction parasite qui augmente la longueur des chaînes, qui permet des branchements ou la réticulation des copolycondensats.

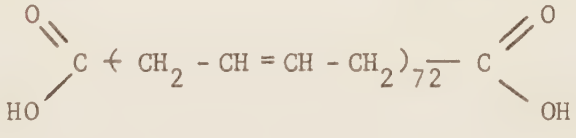
III.1.1.5. Analyses des composés

- Le spectre infrarouge montre un déplacement du pic de vibration C = O de 1720 cm^{-1} à 1740-1745 cm^{-1}. Ce déplacement est dû au passage de l'acide à l'ester.

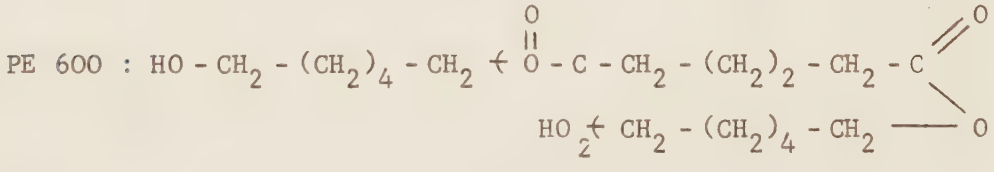
- La RMN haute résolution (fig. 25) nous a permis de déterminer les masses molaires de ces composés grâce à une méthode mise au point simultanément au laboratoire et par HAMMERICH sur des polyesters de caprolactone (16).

Le détail de la méthode est exprimé ci-dessous :

Hycar :



PE 600 :



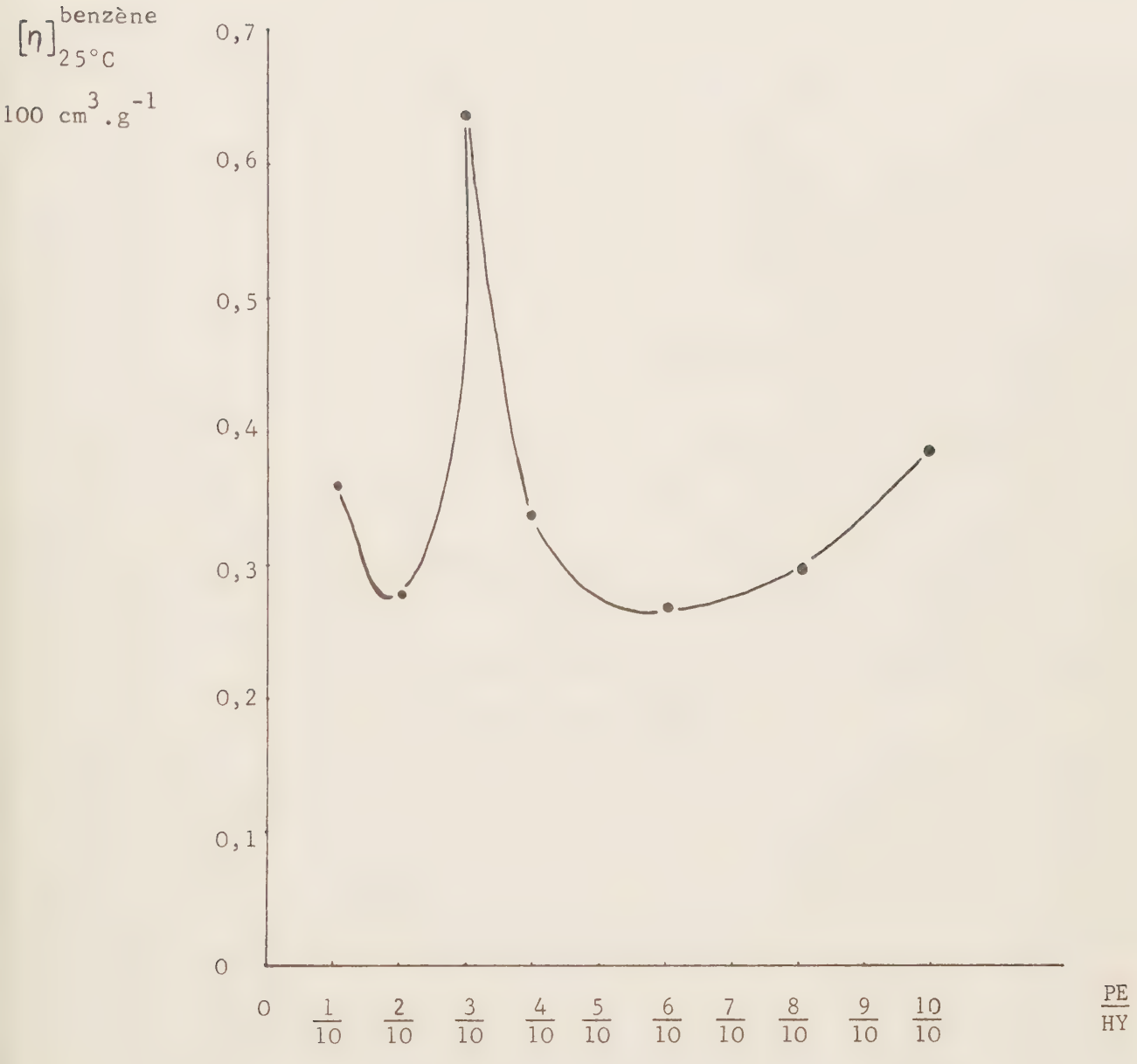


fig. 24 - Variation de la viscosité intrinsèque des copolycondensats en fonction du rapport stoechiométrique $\frac{\text{polyester}}{\text{hycar}}$

Tableau 9

protons - définition	nbre de groupements	nbre de protons
$CH_2 - O - \underset{\underset{O}{\|\|}}{C}$	4 groupements	8 protons
$CH_2 - \underset{\underset{O}{\|\|}}{C} - O$	4 groupements	8 protons
CH_2 OH	2 groupements	4 protons
OH	2 groupements	2 protons

Si l'on accroche un polyester (ci-dessus) à un hycar diacide, à chaque accrochage il y a :

1 groupement $CH_2 - O - \underset{\underset{O}{\|\|}}{C}$ en plus, soit 2 protons.

Plusieurs hypothèses peuvent être envisagées:

1) 2 terminaisons polyester

Soit x le nombre de motifs PE dans la chaîne de copolycondensat

$\Longrightarrow$ (x - 1) motifs hycar

Tableau 10

$CH_2 - O - \underset{\underset{O}{\|\|}}{C}$	8 x protons
$CH_2 - \underset{\underset{O}{\|\|}}{C} - O$	8 x protons
CH_2 OH	4 protons
OH	2 protons

} + accrochages

Récurrence : a) PE - Hy - PE $\Longrightarrow$ 2 accrochages $\longrightarrow$ 2 PE

PE - Hy - PE - Hy - PE $\Longrightarrow$ 4 accrochages $\longrightarrow$ 3 PE

PE - Hy - PE - Hy - PE - Hy - PE $\Longrightarrow$ 6 accrochages $\longrightarrow$ 4 PE

b) x PE $\longrightarrow$ 2 x - 2 accrochages

c) (x+1) PE $\longrightarrow$ 2 x - 2 + 2 = 2 (x+1) - 2

donc | x PE $\Longrightarrow$ 2 x - 2 accrochages $\Longrightarrow$ 2 (2 x - 2) protons |

Intégration totale PE + accrochages :

$8\,x + 2\,(2\,x - 2) + 8\,x + 4 + 2 =$ | 20 x + 2 protons |

2) 1 terminaison polyester et 1 hycar

Même raisonnement ; x PE, x hycar

Récurrence : 2 x - 1 accrochages

| x PE $\Longrightarrow$ 2 x - 1 accrochages $\Longrightarrow$ 2 (2 x - 1) protons |

Intégration totale PE + accrochages :

$8\,x + 2\,(2\,x - 1) + 8\,x + 2 + 1 =$ | 20 x + 1 protons |

3) 2 terminaisons hycar

Même raisonnement ; x PE, x + 1 hycar

Récurrence : 2 x accrochages

| x PE $\Longrightarrow$ 2 x accrochages $\Longrightarrow$ 2 (2 x) protons |

Intégration totale PE + accrochages :

$8\,x + 2\,(2\,x) + 8\,x + 0 =$ | 20 x protons |

Calculs :

Soit $\approx$ 72 motifs hycar $\Longrightarrow$ 146 protons éthyléniques (cis trans vinyl)

rapport d'intégration entre protons CH = CH et protons polyesters :

CO_{40} $\quad \frac{144\ (x-1)}{20\ x + 2} = \frac{189}{50}$

$\Longrightarrow \boxed{x = 2}$

CO_{35} $\quad \frac{144\ (x-1)}{20\ x + 2} = \frac{171}{40}$

$\Longrightarrow \boxed{x = 3}$

CO_{36} $\quad \frac{144\ (x-1)}{20\ x + 2} = \frac{206}{45}$

$\Longrightarrow \boxed{x = 3}$

CO_{39} $\quad \frac{144\ (x-1)}{20\ x + 2} = \frac{165}{45}$

$\Longrightarrow \boxed{x = 2}$

CO_{32} $\quad \frac{144\ (x-1)}{20\ x + 2} = \frac{199}{41}$

$\Longrightarrow \boxed{x = 4}$

Tableau 11

Analyse RMN - Résultats

Produit	Motifs	Masses correspondantes	$\bar{A}_n$ (Å)
CO_{35}	PE - Hy - PE - Hy - PE	9700	520
CO_{36}	PE - Hy - PE - Hy - PE	9700	520
CO_{32}	PE - Hy - PE - Hy - PE - Hy - PE	15250	760
CO_{39}	PE - Hy - PE	5150	280

SPECTRUM NO.
DATE
FREQ.
NUCLEUS
COMPOUND

C035

SOLVENT
CONC.
REFERENCE
LOCK
TEMP. °C
R.F. LEVEL
A.F. LEVEL
OBSERVE
LOCK
SD
AMPLITUDE
OBSERVE
LOCK
INTEGRATOR
FILTER
OFFSET Hz PPM
FREQ.—FIELD/FREQ.—FIELD
OPERATOR
REMARKS

SWEEP TIME (SEC)
25 50 100 250 500
1000 2500 5000 10000
SWEEP WIDTH
x1/20 x1/10 x1/5 x1/2 x1
27 54 108 270 540

x2 x5 x10 9PPM
1080 2700 5400 Hz

CHART No 4H-D

JEOL

06

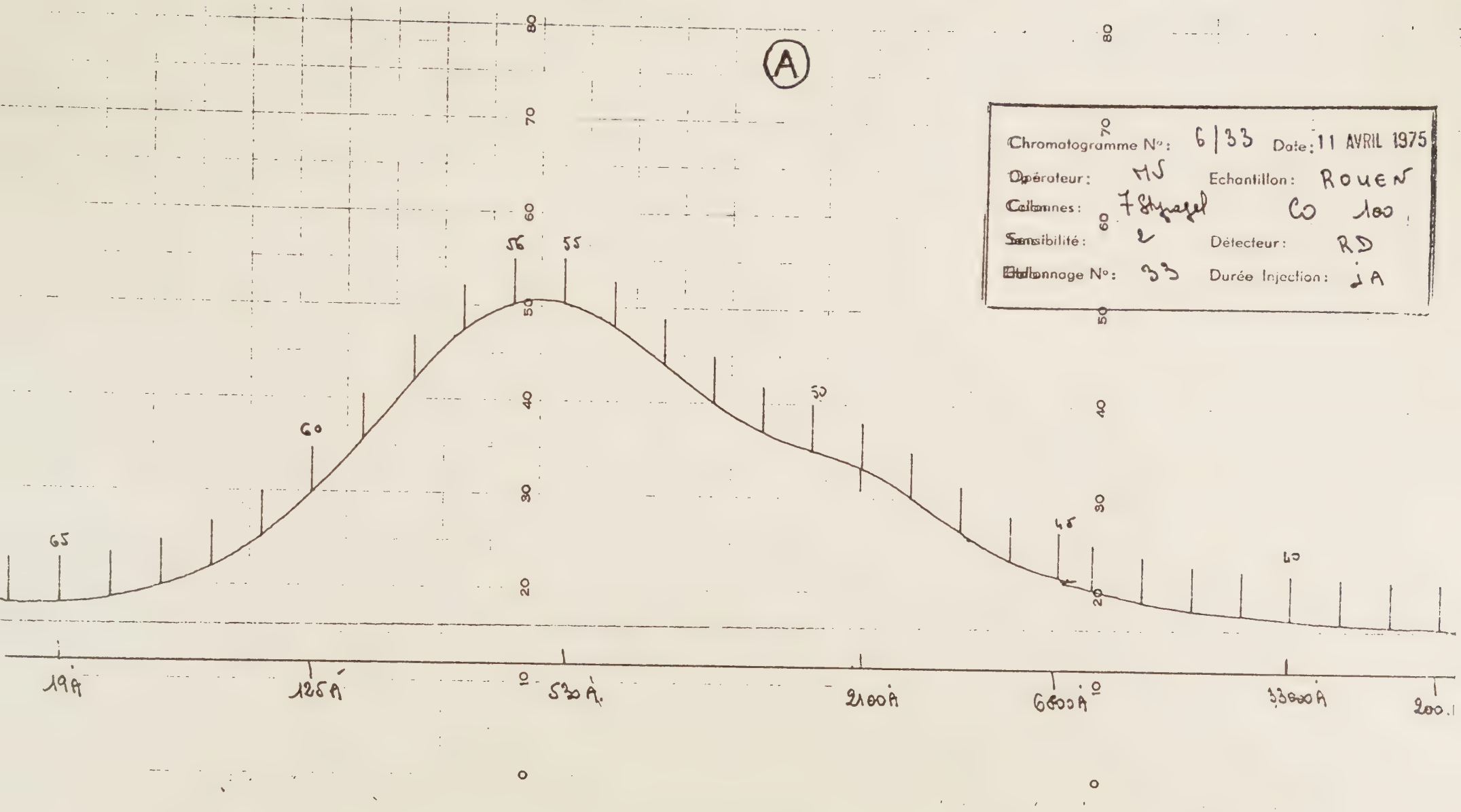
- Analyse GPC (spectres GPC A, B, C, D, E, F)

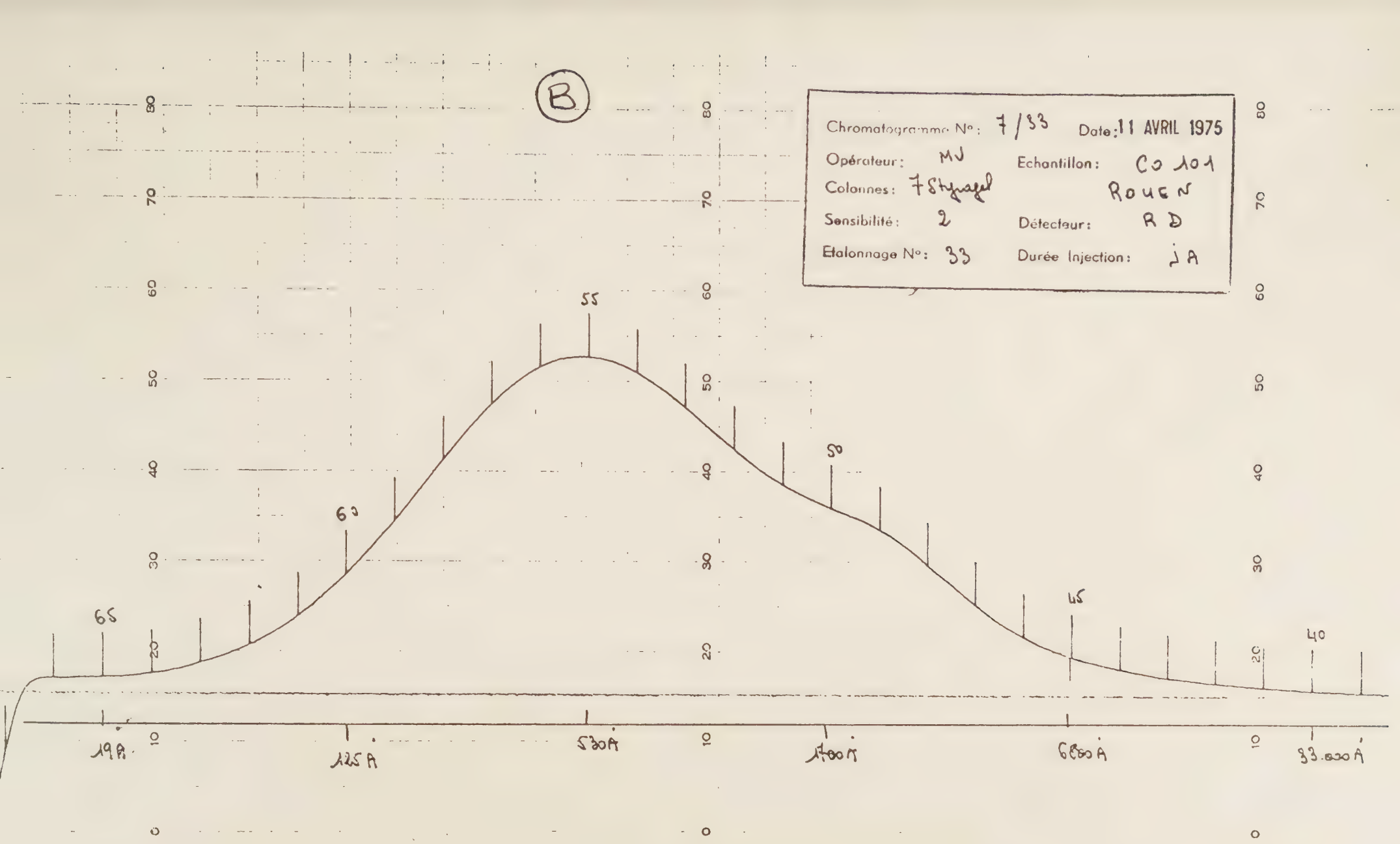
Nous déterminons les rayons de giration moyens des macromolécules de copolycondensats (en angstroms) par chromatographie sur gel perméable dans le THF.

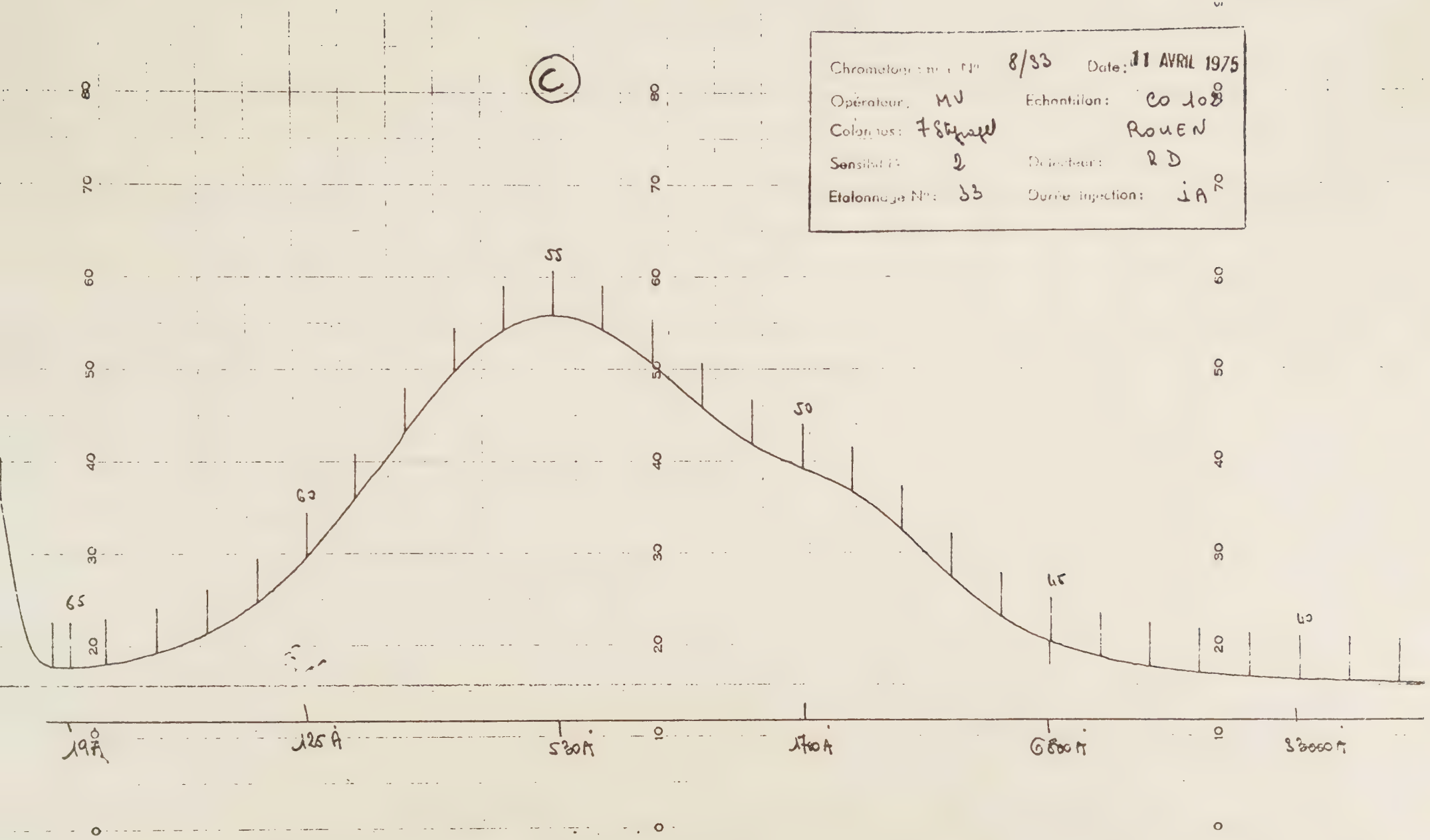
Il nous est impossible de relier ces valeurs $\overline{A}_n$: valeur en nombre et $\overline{A}_w$: valeur en poids à la masse molaire en nombre $\overline{M}_n$. Les résultats ne présentent comme intérêt que de montrer l'augmentation de la longueur de chaîne.

Cependant l'analyse GPC des composés à terminaisons polyesters ne montre qu'un seul pic alors que celle des composés à terminaisons hycar montre un épaulement vers les très fortes masses molaires (1700 Å) même quand la stoechiométrie est défavorable. Le seul copolycondensat de ce type ne présentant pas l'épaulement est le composé CO_{104} pour lequel $\frac{Hy}{PE} = 1$.

Nous pensons qu'il se produit une réaction parasite mettant en jeu l'hycar dans les conditions de travail. (cf. chapitre III.1.3.3.)

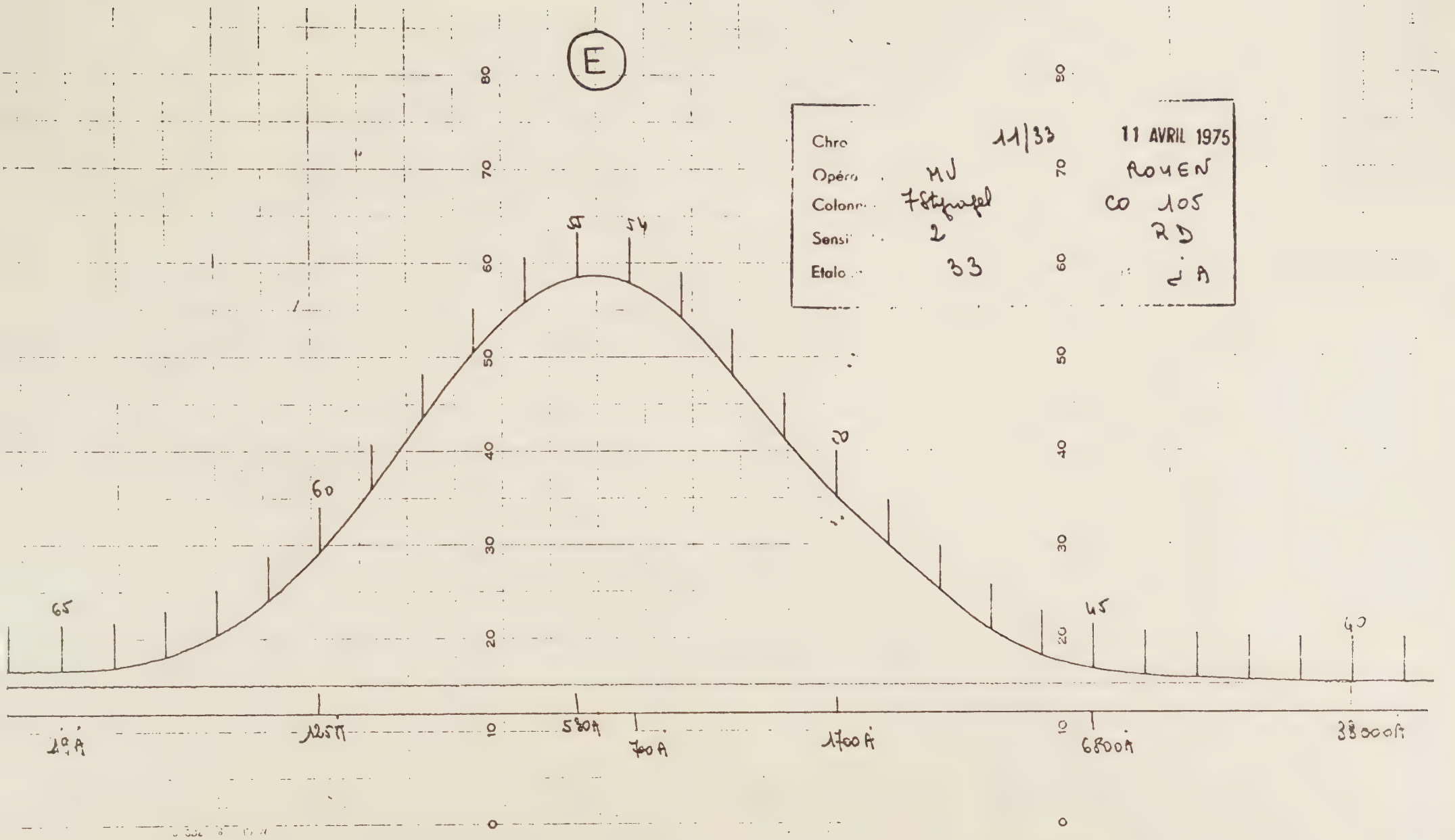

A
Chromatogramme N°: 6/33
Date: 11 AVRIL 1975
Opérateur: MJ
Echantillon: ROUEN
Colonnes: 7 Styragel
CO 100
Sensibilité: 2
Détecteur: RD
Etalonnage N°: 33
Durée Injection: 1 A
65
60
56
55
50
45
40
19 Å
125 Å
530 Å
2100 Å
6600 Å
33000 Å
200.
0
10
20
30
40
50
60
70
80

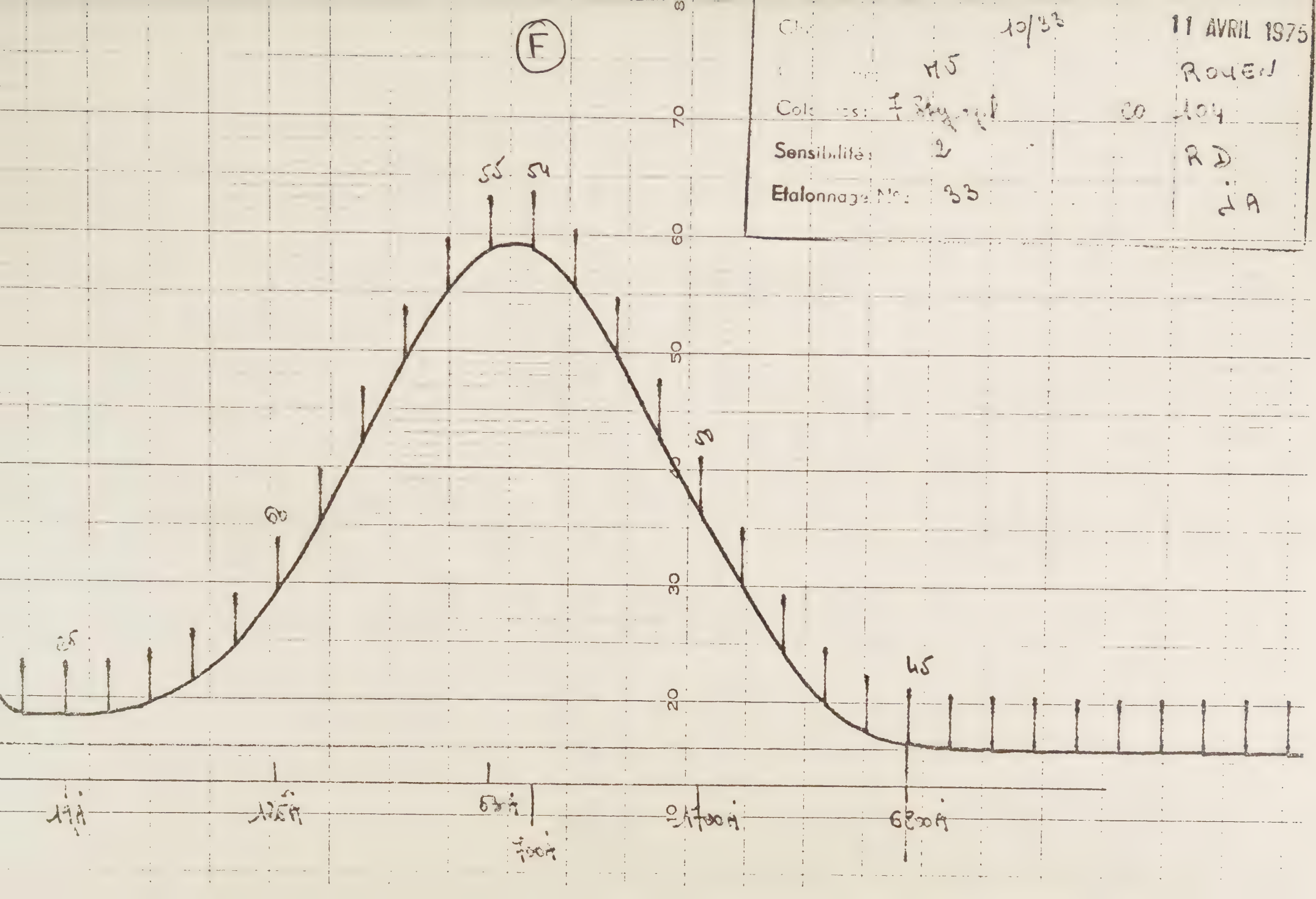

B
Chromatogramme N°: 7/33
Date: 11 AVRIL 1975
Opérateur: MJ
Echantillon: Co 101 ROUEN
Colonnes: 7 Styragel
Sensibilité: 2
Détecteur: RD
Etalonnage N°: 33
Durée Injection: 1 A
65
60
55
50
45
40
19 Å
125 Å
530 Å
1 700 Å
6 800 Å
33 000 Å



C
Chromatogramme N° 8/33
Date: 11 AVRIL 1975
Opérateur: MV
Echantillon: CO 108
Colonnes: 7 Stigrafel
ROUEN
Sensibilité: 2
Détecteur: RD
Etalonnage N°: 33
Durée injection: 1A
55
50
60
65
45
40
19Å
125 Å
530Å
1700Å
6800Å
33000Å

D
9/33
11 AVRIL 1975
MJ
Sensibilité:
Etalonnage N°:
10
20
30
40
50
60
70
80


E
Chro 11/33 11 AVRIL 1975
Opéra MJ ROUEN
Colonn 7 Stigrafel CO 105
Sensi 2 RD
Etalo 33 ¿A
65
60
55
54
50
45
40
19 Å
125 Å
580 Å
700 Å
1700 Å
6800 Å
38000 Å


F
10/33
11 AVRIL 1975
M5
ROUEN
Sensibilité: 2
RD
Etalonnage N°: 33
55
54
53
45
70
60
50
30
20
19Å
1700Å
6800Å

- Analyse thermique différentielle (spectres 26 et 27)

Nous avons analysé les copolymères à terminaisons polyesters et à terminaisons hycar.

Les thermogrammes laissent apparaître, pour les premiers :

. un point de transition correspondant à la phase polybutadiène légèrement plus haut que celui de l'oligomère de départ.

. un point de fusion très net correspondant à la phase polyester.

Pour les seconds :

. un point de transition beaucoup plus haut que le précédent, mais correspondant toujours au polybutadiène.

. un point de fusion peu visible.

Ceci tendrait à prouver que :

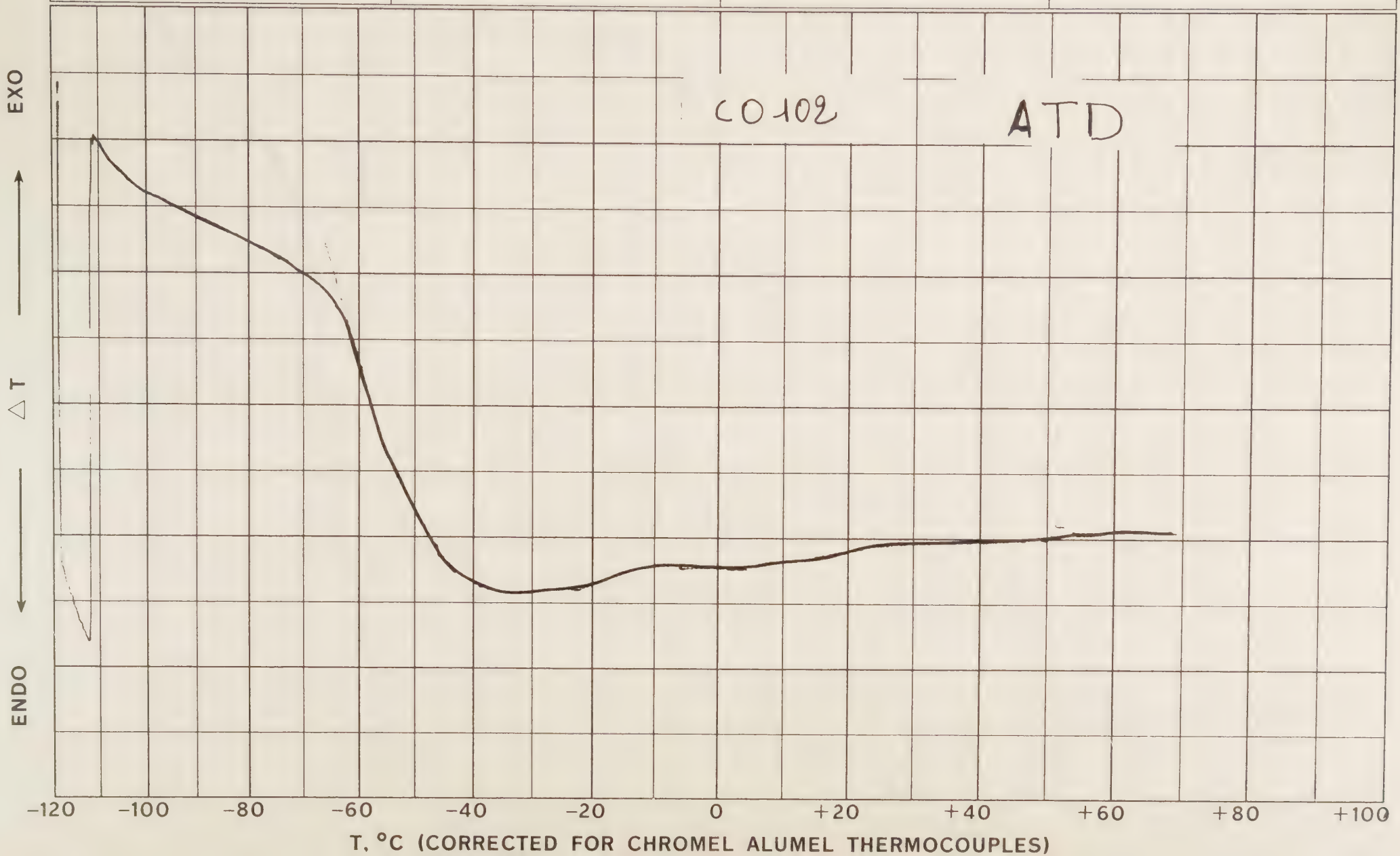
Dans le premier cas, ce sont les terminaisons polyesters qui donnent une fusion franche.

Dans le second cas, tout se passe comme si l'on avait augmenté la longueur de chaîne du polybutadiène (point de transition plus haut : les mouvements de la molécule se "débloquent" plus difficilement). Ceci vient encore appuyer la théorie d'une réaction parasite mettant en jeu l'hycar.

Tableau 12

terminaisons polyesters			terminaisons hycar		
produit	T_g	T_f	produit	T_g	T_f
CO_{39}	-82	36	CO_{100}	-72	37
CO_{35}	-83	41	CO_{101}	-72	37
CO_{36}	-83	41	CO_{102}	-64	-
CO_{32}	-81	43	CO_{103}	-68	40
hycar	-90	-	CO_{105}	-69	40
			CO_{104}	-70	39

Spectre n° 26	REF.	T △T	RUN NO.
	PROGRAM MODE	SCALE SETTING 20 °C/IN	DATE
ORIGIN:	RATE °C/MIN .START °C	SHIFT +5 IN.	OPERATOR



SAMPLE: CO 104

SIZE

REF.

PROGRAM MODE HEAT

RATE 20 °C/MIN .START °C

ATM.

	T	ΔT
SCALE SETTING	20 °C IN	0,2 °C IN

SHIFT +5 IN.

RUN NO. 1er passage

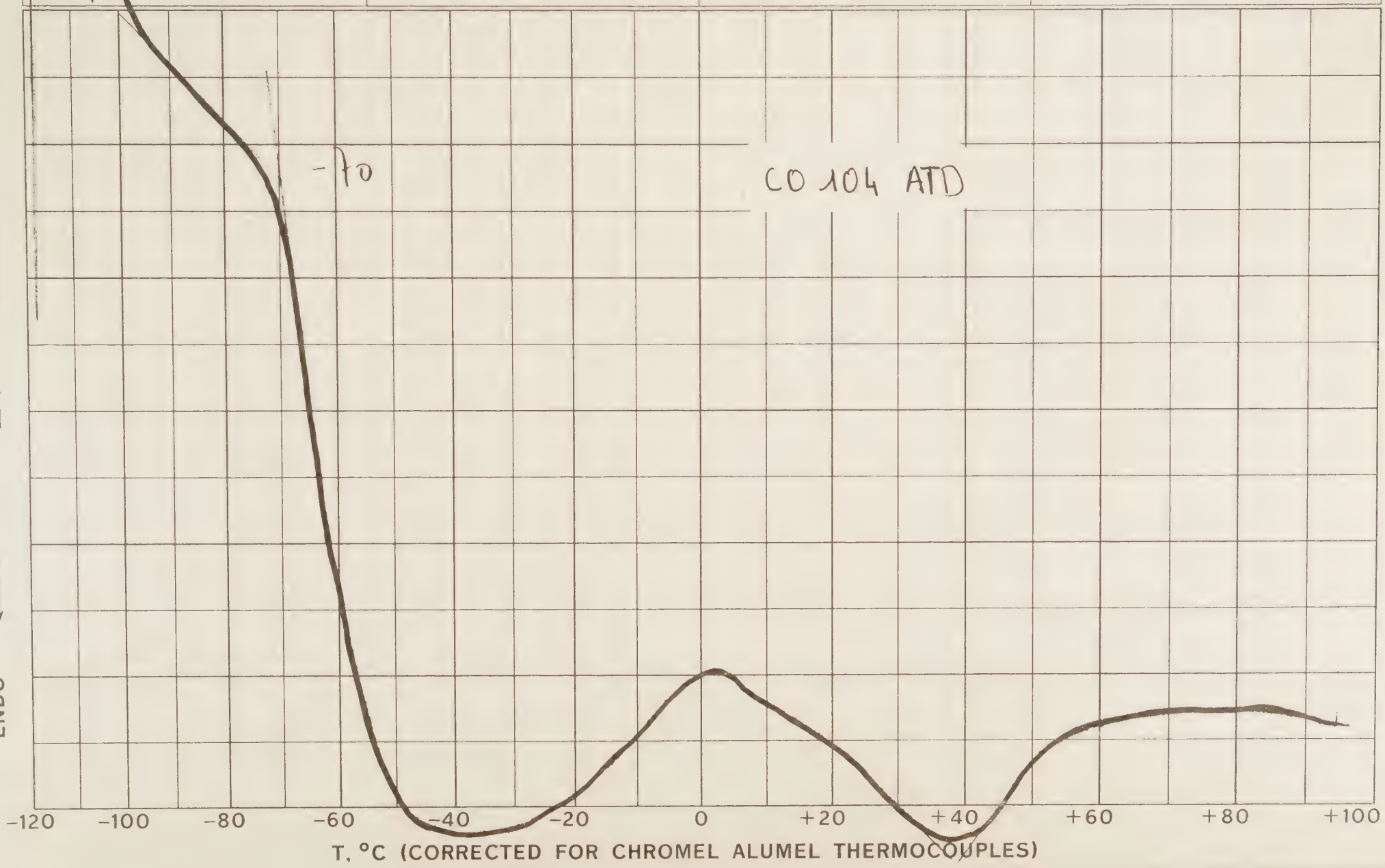
DATE 27 Fevrier 75

OPERATOR Didier

Changement d'echelle

ORIGIN:

Spectre n° 27



III.1.1.6. Détermination des coefficients de Mark-Houwink

La viscosité intrinsèque $[\eta]$ peut être reliée à la masse molaire moyenne en nombre $\bar{M}_n$ par la relation $[\eta] = K M_n^{\alpha}$. Cette relation est valable pour des homopolymères et les coefficients α et K parfaitement déterminables.

Nous allons essayer de déterminer ces deux coefficients pour nos copolymères : en traçant $\log [\eta] = fc[\log (\bar{M}_n)]$ et si nous obtenons une droite, nous pourrons affirmer que dans le domaine de masses molaires envisagées, la relation de Mark-Houwink est valable pour nos produits.

$$\log [\eta] = \log K + \alpha \log M_n$$

α sera la pente de la droite

log K l'ordonnée à l'origine

Pour les trois masses envisagées, nous obtenons une droite

$$\alpha = 0,52$$
$$K \approx 4.10^{-3}$$

Nous rappelons que, théoriquement, cette relation n'est valable que pour des polymères peu dispersés ce qui explique pourquoi nous n'avons pas tenu compte de tous les polymères préparés.

L'allure des courbes $[\eta]$ = f (durée de la réaction) et $[\eta]$ = f (température) ainsi que les difficultés de redissolution de certains produits nous ont amené à penser que des réactions parasites ou des phénomènes inhabituels doivent se produire dans certains cas. Pour déterminer les facteurs influençant la réaction, nous avons utilisé la technique des plans d'expériences.

La méthode de fabrication du chlorure d'acide a été modifiée : l'utilisation de pentachlorure de phosphore est satisfaisante ; nous avons voulu montrer que le chlorure de thionyle, couramment utilisé pour la transformation acide $\longrightarrow$ chlorure d'acide, pouvait être utilisé.

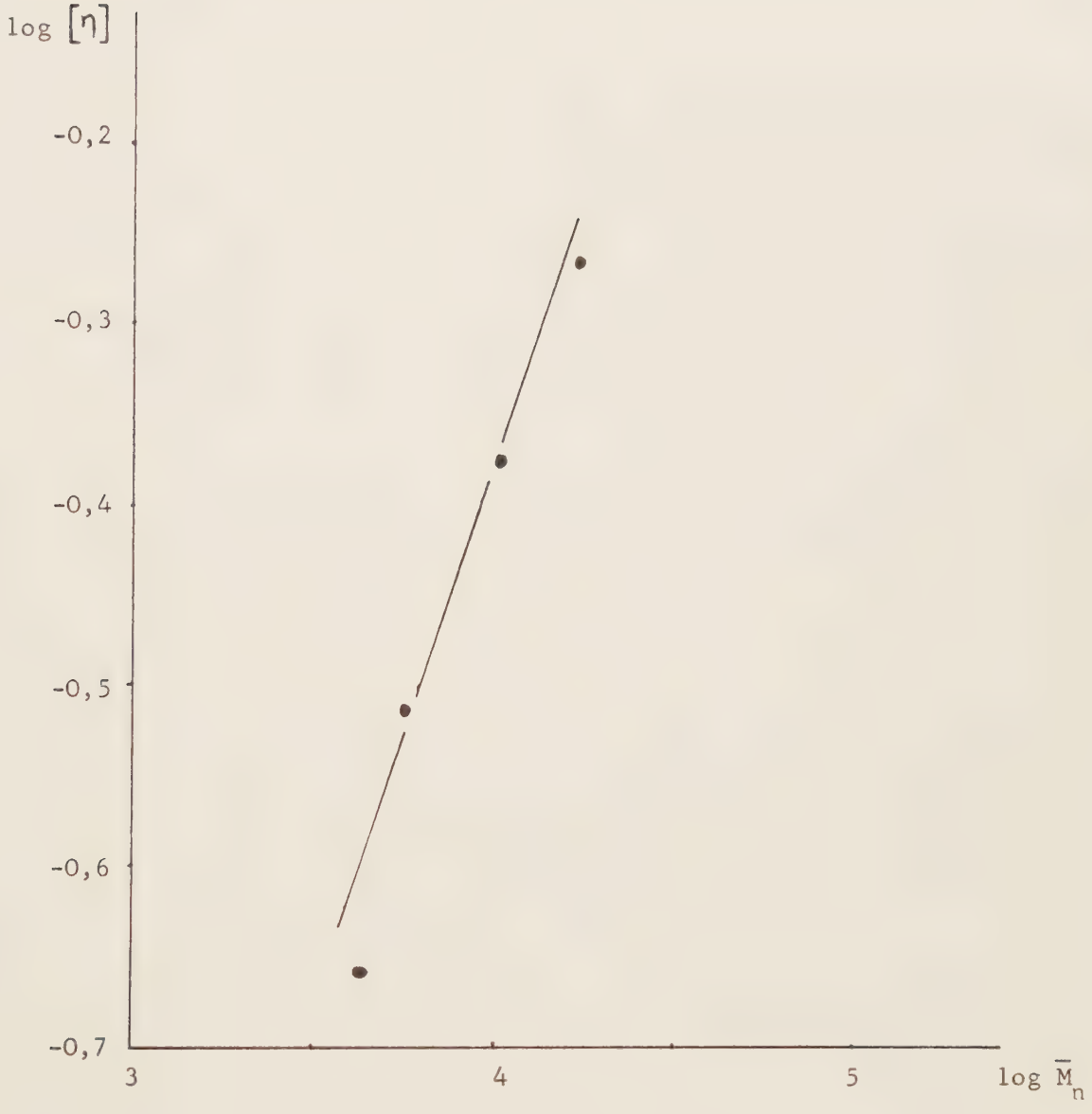


fig. 28 - Variation du logarithme de la viscosité intrinsèque en fonction du logarithme de la masse molaire en nombre pour les copolycondensats hycar-polyadipate d'hexane diol-1,6 (600) à terminaisons PE

Par ailleurs, puisque le chlorhydrate de triéthylamine est insoluble dans le benzène, nous avons effectué toutes les réactions dans du benzène sec, conservé sur tamis moléculaire.

Nous avons choisi à priori les facteurs que nous pensions être les plus influants. La technique des plans d'expérience permet en général, dans un domaine donné, de déterminer l'influence de différents facteurs, mais également de déterminer les interactions entre facteurs qui ne peuvent être mises en évidence par les méthodes habituelles d'études. Le nombre de réactions est, par ailleurs, moins élevé pour un nombre d'informations plus important.

III.1.2. LES PLANS D'EXPERIENCES : Généralités

Voir Annexe 1.

III.1.3. APPLICATION A LA RECHERCHE DE L'INFLUENCE DES FACTEURS DANS LE CAS DE LA REACTION HYCAR-POLYESTER

III.1.3.1. Définition des facteurs et des niveaux

Tableau 13

		niveau ⊖	niveau ⊕
A	temps de réaction	10 mn	60 mn
B	température de réaction	10°C	40°C
C	pourcentage de polyester /à l'hycar	10,5 %	95,3 %
D	longueur du polyester	600	1700
E	quantité de solvant (benzène)	250 cm^3	350 cm^3

Nous choisissons de négliger l'interaction du quatrième ordre ABCDE.

Le générateur indépendant est donc I = -ABCDE.

Donc les générateurs dépendants seront :

Tableau 14

générateurs	effets	générateurs	effets
E = -ABCD	E-~~ABCD~~	BC = -ADE	BC-~~ADE~~
A = -BCDE	A-~~BCDE~~	BD = -ACE	BD-~~ACE~~
B = -ACDE	B-~~ACDE~~	CD = -ABE	CD-~~ABE~~
C = -ABDE	C-~~ABDE~~	DE = -ABC	DE-~~ABE~~
D = -ABCE	D-~~ABCE~~	CE = -ABD	CE-~~ABD~~
AB = -CDE	AB-~~CDE~~	BE = -ACD	BE-~~ACD~~
AC = -BDE	AC-~~BDE~~	AE = -BCD	AE-~~BCD~~
AD = -BCE	AD-~~BCE~~	I = -ABCDE	I-~~ABCDE~~

Nous éliminons les interactions du deuxième et du troisième ordre.

Il ne nous reste donc que les effets principaux et les interactions du premier ordre.

III.1.3.2. Matrice d'expériences et des effets

Tableau 15

Matrice du Plan d'Expérience

	A	B	C	D	E	AB	AC	AD	BC	BD	CD	DE	CE	BE	AE	R_1	R_2	R_3	R_4
1	-	-	-	-	-	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	0		178	
AE	+	-	-	-	+	-	-	-	+	+	+	-	-	-	+	1		-	
BE	-	+	-	-	+	-	+	+	-	-	+	-	-	+	-	1		-	
AB	+	+	-	-	-	+	-	-	-	-	+	-	-	+	-	1		-	
CE	-	-	+	-	+	+	-	+	-	+	-	-	+	-	-	0		312	
AC	+	-	+	-	-	-	+	-	-	+	-	+	-	+	-	0		352	
BC	-	+	+	-	-	-	-	+	+	-	-	+	-	-	+	0		176	
ABCE	+	+	+	-	+	+	+	-	+	-	-	-	+	+	+	0		267	
DE	-	-	-	+	+	+	+	-	+	-	-	+	-	-	-	0	7750	317	0,34
AD	+	-	-	+	-	-	-	+	+	-	-	-	+	+	-	1	-	-	
BD	-	+	-	+	-	-	+	-	-	+	-	-	+	-	+	0	-	Gel	
ABDE	+	+	-	+	+	+	-	+	-	+	-	+	-	+	+	1	-	-	
CD	-	-	+	+	-	+	-	-	-	-	+	-	-	+	+	0	44050	662	0,67
ACDE	+	-	+	+	+	-	+	+	-	-	+	+	+	-	+	0	31950	450	0,63
BCDE	-	+	+	+	+	-	-	-	+	+	+	+	+	+	-	0	13800	381	0,46
ABCD	+	+	+	+	-	+	+	+	+	+	+	-	-	-	-	0	19850	580	0,56

matrice d'expériences — matrice des effets — réponses

Nous avons examiné les réponses suivantes :

R_1 - solubilité du produit final.

R_2 - masse molaire moyenne déterminée par RMN.

R_3 - Rayon de giration $\bar{A}_n$ déterminé par GPC.

R_4 - Viscosité intrinsèque mesurée dans le benzène à 25°C.

et nous avons essayé de tirer des renseignements complémentaires de ces mesures en dehors du cadre du plan d'expériences.

III.1.3.3. Analyse des résultats

a) Solubilité du produit final R_1

Nous avons noté en réponse 1 si le produit est insoluble dans le benzène, et 0 si le produit est soluble dans le benzène.

Nous avons calculé les effets de la manière habituelle.

$$\text{Effet A} = \frac{\Sigma R_+^A - \Sigma R_-^A}{8} \quad \text{par exemple.}$$

Les résultats sont les suivants :

Tableau 16

effet de A	+3/8	effet de BC	-1/8
B	+1/8	BD	-1/8
C	-5/8	CD	+1/8
D	-1/8	DE	-1/8
E	+1/8	CE	-1/8
AB	-1/8	BE	+1/8
AC	-3/8	AE	-1/8
AD	+1/8	I	1

Les effets les plus importants sont donc :

A : +3/8

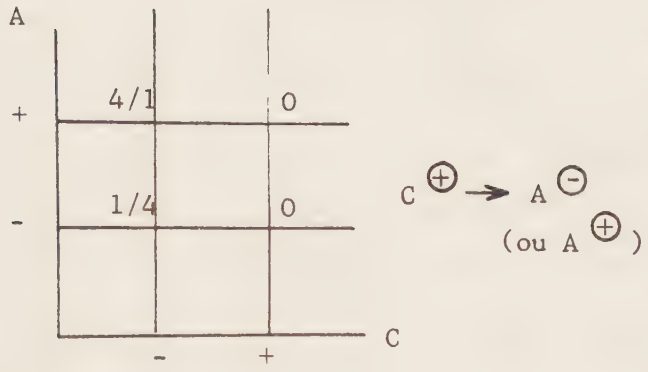
C : -5/8

AC : -3/8

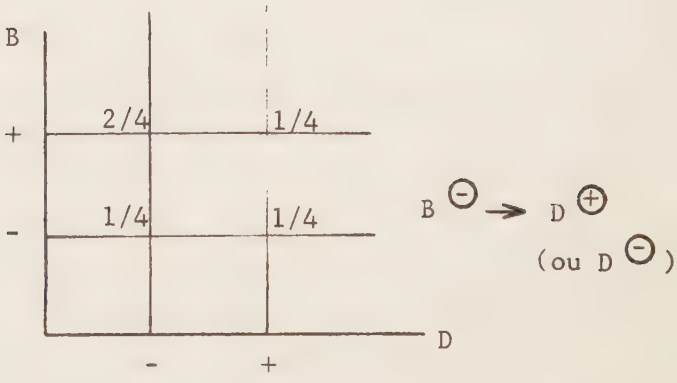
Donc pour obtenir un produit soluble il faut se placer à $A_{\ominus}$ $C_{\oplus}$.

Déterminons à quels niveaux il faut choisir les autres facteurs pour favoriser la solubilité.

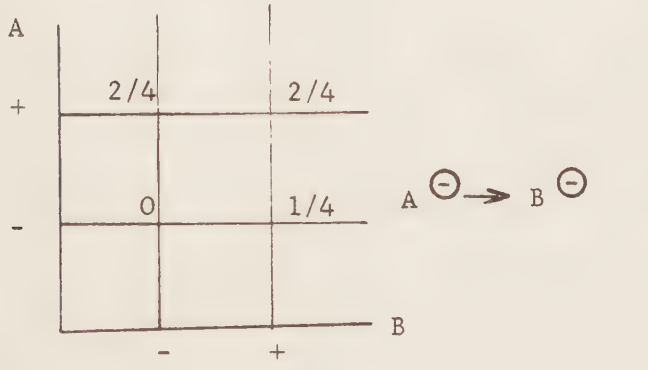
Tableau 17



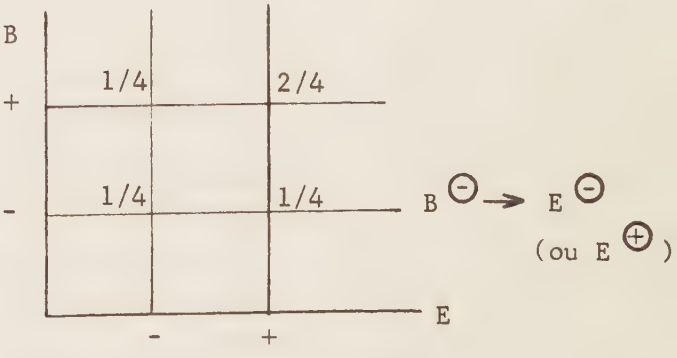
C ⊕ → A ⊖
(ou A ⊕)



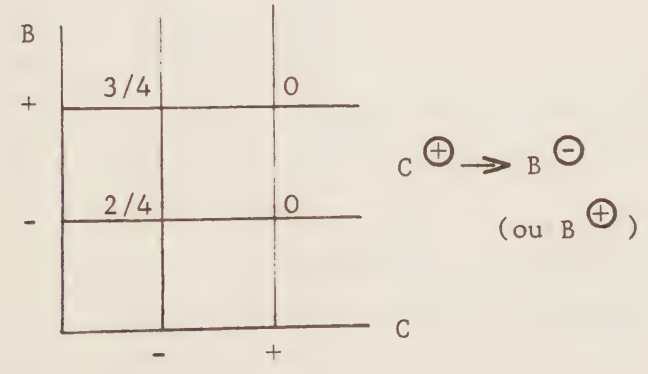
B ⊖ → D ⊕
(ou D ⊖)



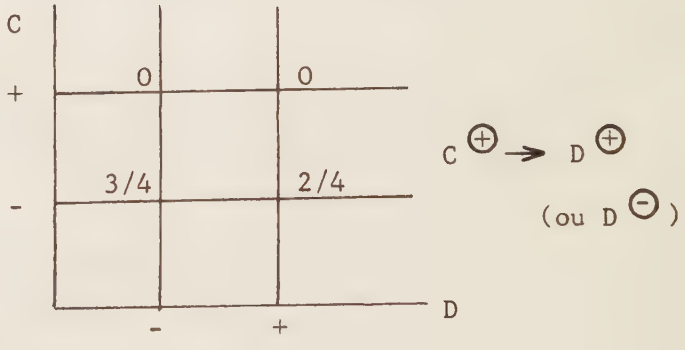
A ⊖ → B ⊖



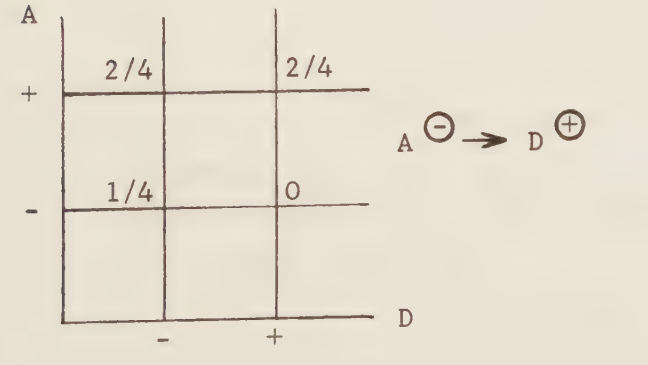
B ⊖ → E ⊖
(ou E ⊕)



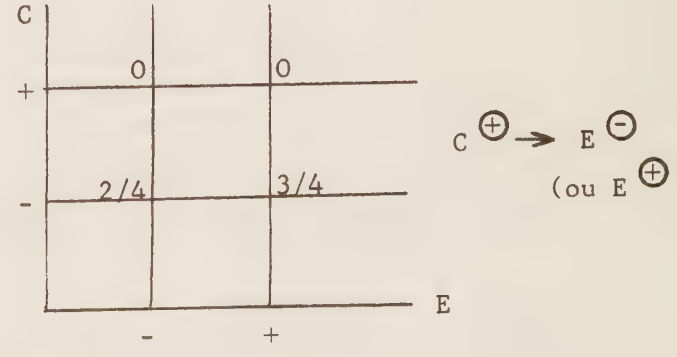
C ⊕ → B ⊖
(ou B ⊕)



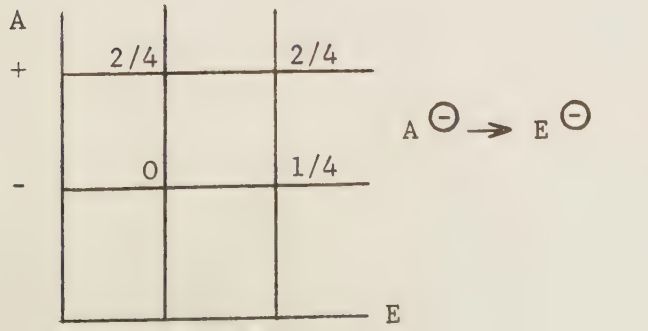
C ⊕ → D ⊕
(ou D ⊖)



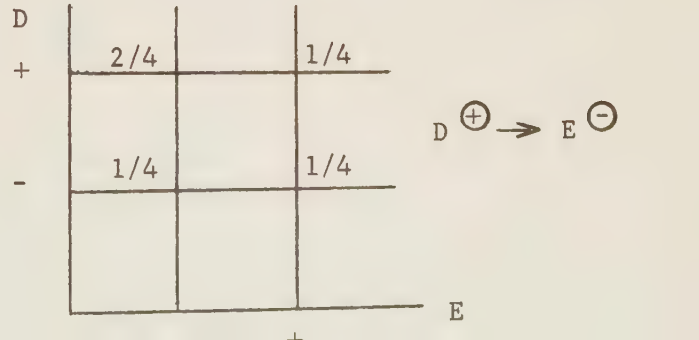
A ⊖ → D ⊕



C ⊕ → E ⊖
(ou E ⊕)



A ⊖ → E ⊖



D ⊕ → E ⊖

Tous les niveaux sont calculés à partir des deux niveaux principaux. On recoupe à chaque calcul les résultats précédents.

Nous en déduisons les conditions générales de solubilité.

Tableau 18

A ⊖	temps minimum 10 mn
B ⊖	température minimale 10°C
C ⊕	% PE/Hy : 95,3 %
D ⊕	$\overline{M}_n$ = 1700 pour le polyester
E ⊖	quantité de solvant minimale

Ces conditions correspondent à celles de la fabrication du composé CD.

Cette détermination n'est que qualitative ; il aurait fallu tenir compte de la solubilité relative de chaque copolycondensat dans le benzène.

Néanmoins, nous pouvons dire que les conditions CD nous permettent d'obtenir un composé soluble.

b) Masse molaire moyenne en nombre R_2

La masse molaire moyenne en nombre (R_2), la longueur de chaîne en Angströms (R_3), la viscosité intrinsèque (R_4) sont maximales pour le composé CD qui est, par ailleurs, un copolycondensat linéaire (cf. pages suivantes).

Nous en déduisons donc que les conditions définies ci-dessus permettent d'obtenir un copolycondensat de masse molaire moyenne en nombre maximale non branché et soluble.

L'insolubilisation de certains des produits peut être due :

- soit à une augmentation de la longueur de chaîne,
- soit à une réaction parasite de branchement ou de pontage entre les molécules présentes.

Les conditions stoechiométriques théoriquement les meilleures en polycondensation peuvent être, pour certains de nos produits, très défavorables à une croissance linéaire des chaînes ; celle -ci étant obtenue dans des conditions où on ne l'attendait pas, c'est-à-dire en dehors de la stoechiométrie. La deuxième hypothèse (réaction parasite d'allongement de chaîne ou branchements) est donc la plus probable.

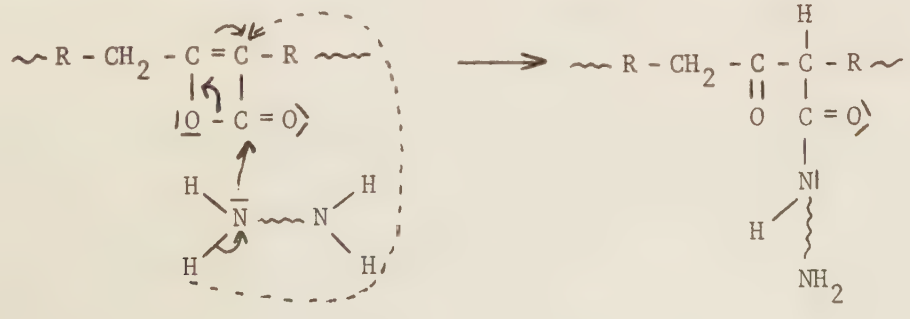
La bibliographie nous a permis de découvrir un mécanisme réactionnel pouvant expliquer l'allongement des chaînes et les branchements.

Les chlorures d'acide réagissent dans certaines conditions sur la triéthylamine (23). Nous préparons nos produits en faisant réagir le chlorure d'acide de l'hycar sur un polyester à terminaisons diol en présence de thiéthylamine.

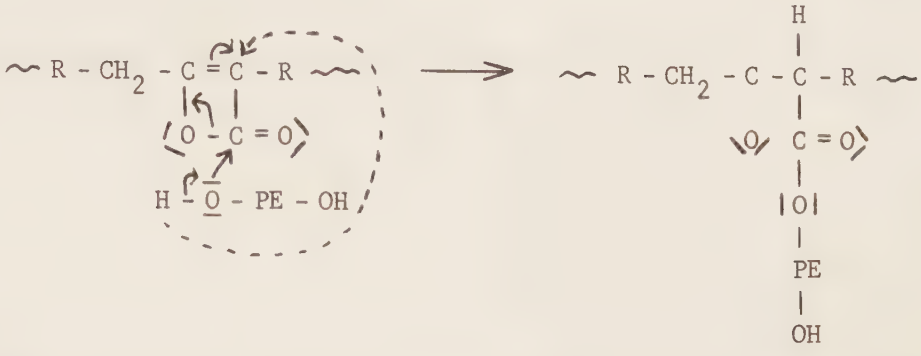
La réaction suivante peut donc expliquer les anomalies précédentes.

Cette condensation amène très souvent une non solubilité des produits.

En présence d'une amine primaire ou secondaire, on observe un phénomène de réticulation dû à la réaction suivante



Nous avons admis qu'avec un alcool primaire, le même type de réaction pouvait se produire :



Ce genre de réaction augmente encore la non solubilité des produits obtenus.

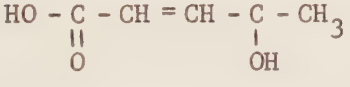
L'analyse par spectrographie infrarouge nous a permis de cerner un peu mieux le problème :

Les groupements cétoniques en β d'un groupement ester donnent une bande de vibration à 1718 cm^{-1} tandis que la fonction ester du même ester β cétonique donne une bande à 1742 cm^{-1}.

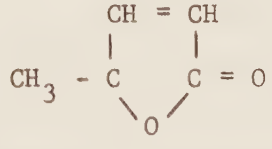
Par ailleurs, il est signalé dans la littérature (24) qu'une bande additionnelle est présente à 1650 cm^{-1} dans le spectre.

Le fait que les doubles liaisons des séquences hycar absorbent à 1640 cm^{-1}, nous empêche de l'identifier de façon aisée.

Nous avons également trouvé dans la littérature (25) les bandes caractéristiques de la lactone de l'acide4hydroxypentène-3-oïque :



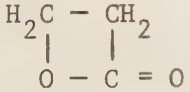
acide 4 hydroxypentène-3-oïque



lactone correspondante

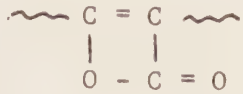
microns	cm^{-1}		
5,6	1790	⟶	C = O
6,0	1670	⟶	C = C

ainsi que celles caractéristiques de la β propiolactone (26) :

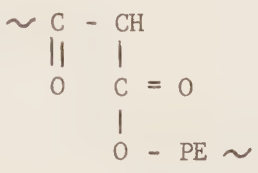


dont le groupement C = O absorbe à 1841 cm^{-1}.

Les produits de branchement et de condensation obtenus présentent des structures qui permettent de les comparer à ces trois composés en retenant bien toutefois que la β propiolactone n'est pas insaturée et que la lactone de l'acide 4 hydroxy pentène 3 oïque possède un méthylène supplémentaire. Nous pensons que nos composés :

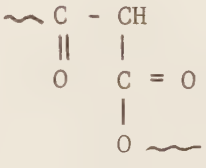


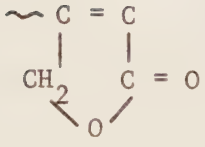
et



sont suffisamment proches de :

et





et devraient donner des absorptions voisines de celles de ces composés.

Le fait que les spectres infrarouges (spectres 29 et 30) de certains de nos produits montrent la présence d'un massif à 1830 cm^{-1} et que les rapports des intensités des bandes C = O et C - O ester ainsi que des bandes C = O et C = C ne restent pas constants d'un spectre à l'autre (alors que si la bande C = O était due uniquement aux groupements ester et C = C uniquement aux double liaisons de l'hycar, ces rapports seraient constants) montre que très probablement des pics parasites se superposent sur le pic C = O ester et sur le pic C = C. Nous attribuons ces pics parasites aux groupements C = O β cétoniques et aux C = C de la lactone formée par condensation de deux cétènes.

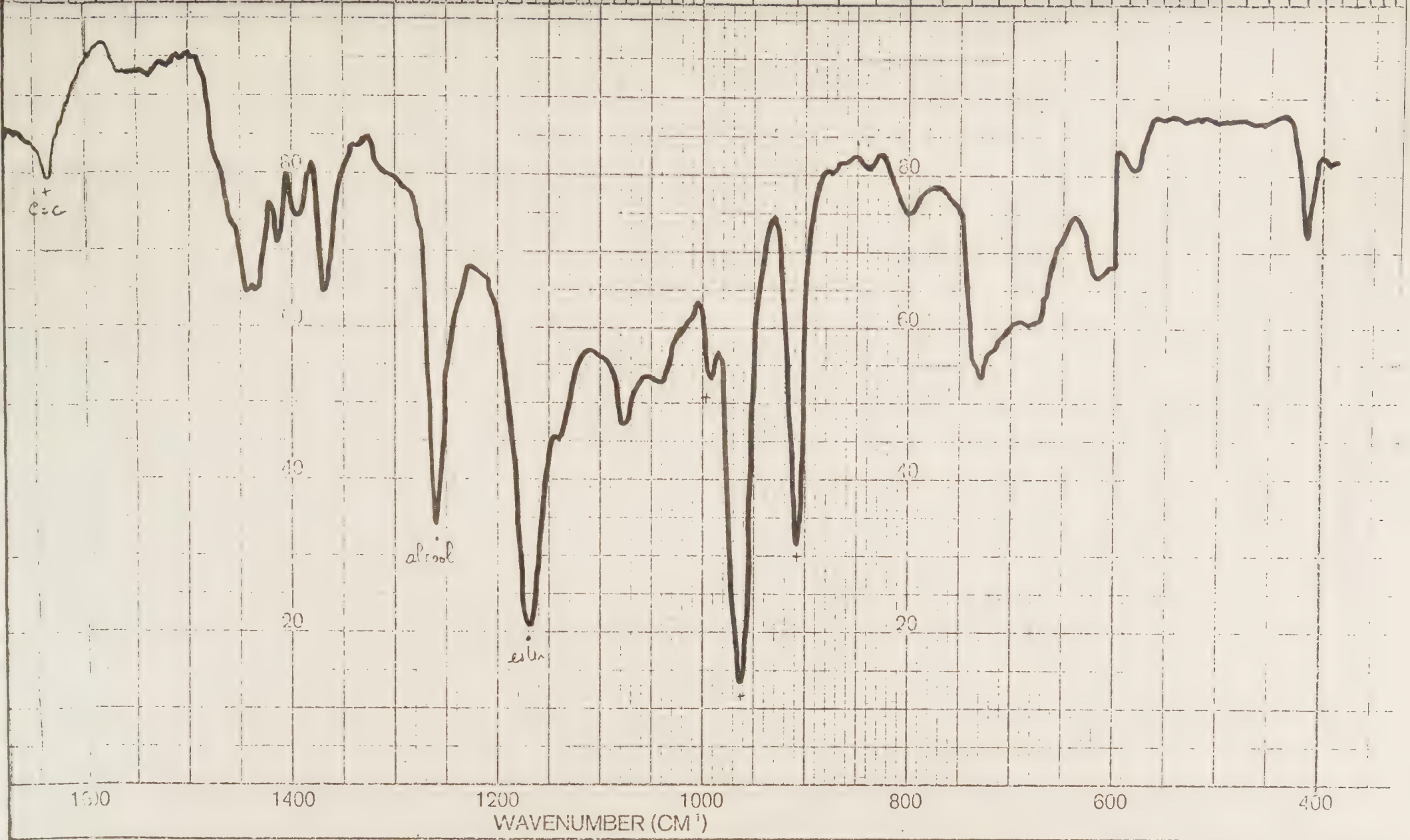
En comparant la solubilité des produits et leurs spectres infrarouges, nous aboutissons au tableau suivant :

Tableau 19

roduits	bande à 1830 cm^{-1}	dissolution	pas de branchement mais allongement de chaîne	branchements incomplets	branchements complets	condensation linéaire
1	oui	0	▨			
AE	oui	1		▨		
BE	oui	1		▨		
AB	non	1			▨	
CE	oui	0				
AC	oui	0	▨			
BC	oui	0	▨			
ABCE	oui	0	▨			
DE	oui	0	▨			
AD	non	1	▨			
BD	oui	0			▨	
ABDE	oui	1	▨			
CD	non	0		▨		▨
ACDE	non	0				▨
BCDE	non	0				▨
ABCD	non	0				▨

pas de branchement mais allongement de chaîne signifie condensation Hy - Hy par cétènes.
condensation linéaire : séquençage attendu.

Nous avons pu utiliser les produits DE, CD, ACDE, BCDE, ABCD pour des analyses complémentaires.

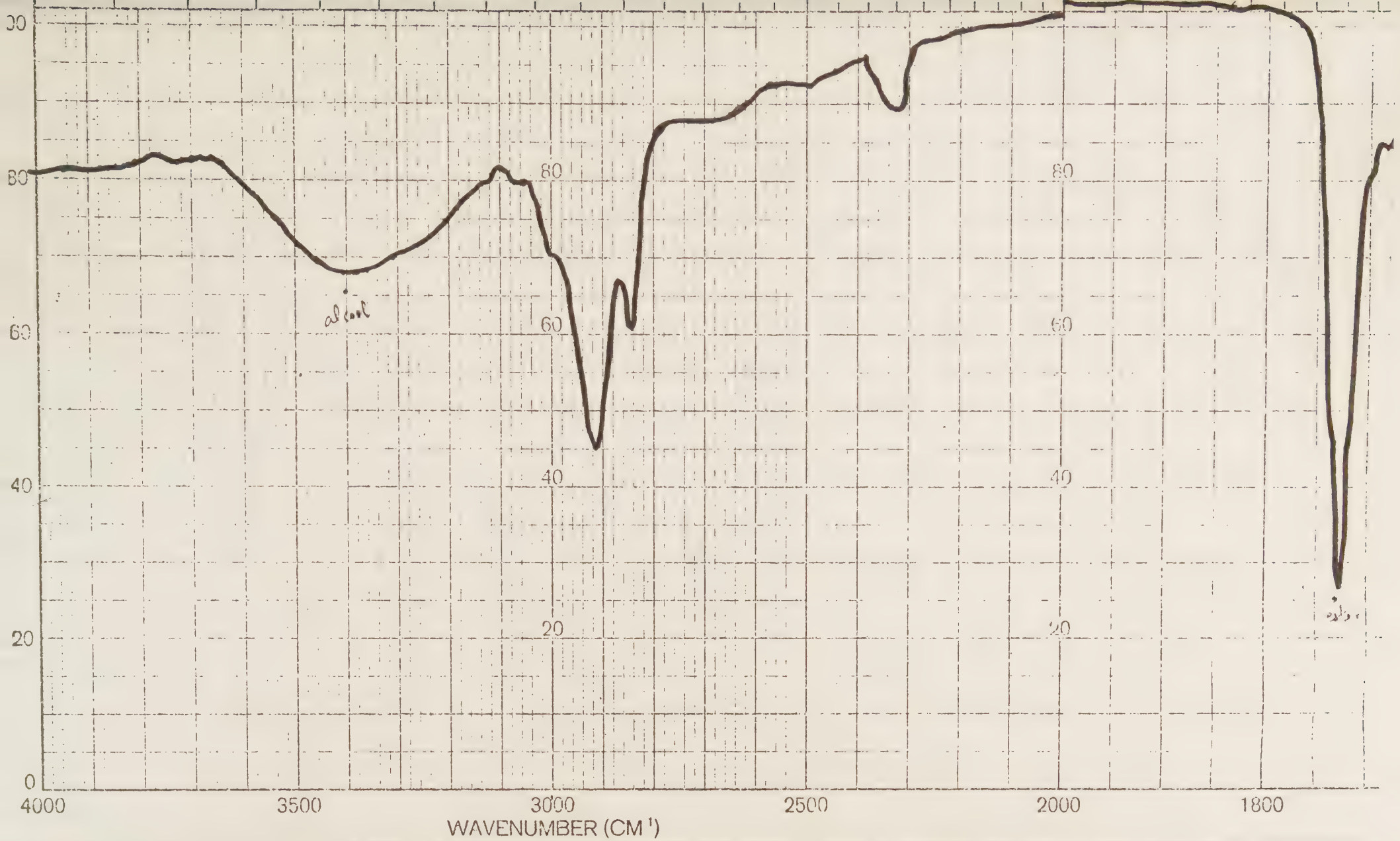


REMARKS

SPECTRE
n° 29

SCAN MODE 13
SLIT N TIME CONSTANT Auto
PERKIN ELMER
PART No. 5100 4367

OPERATOR CM
DATE 24/6/74
REF No. P67



SAMPLE *synthèse des copolycondensats*

BCDE S1729

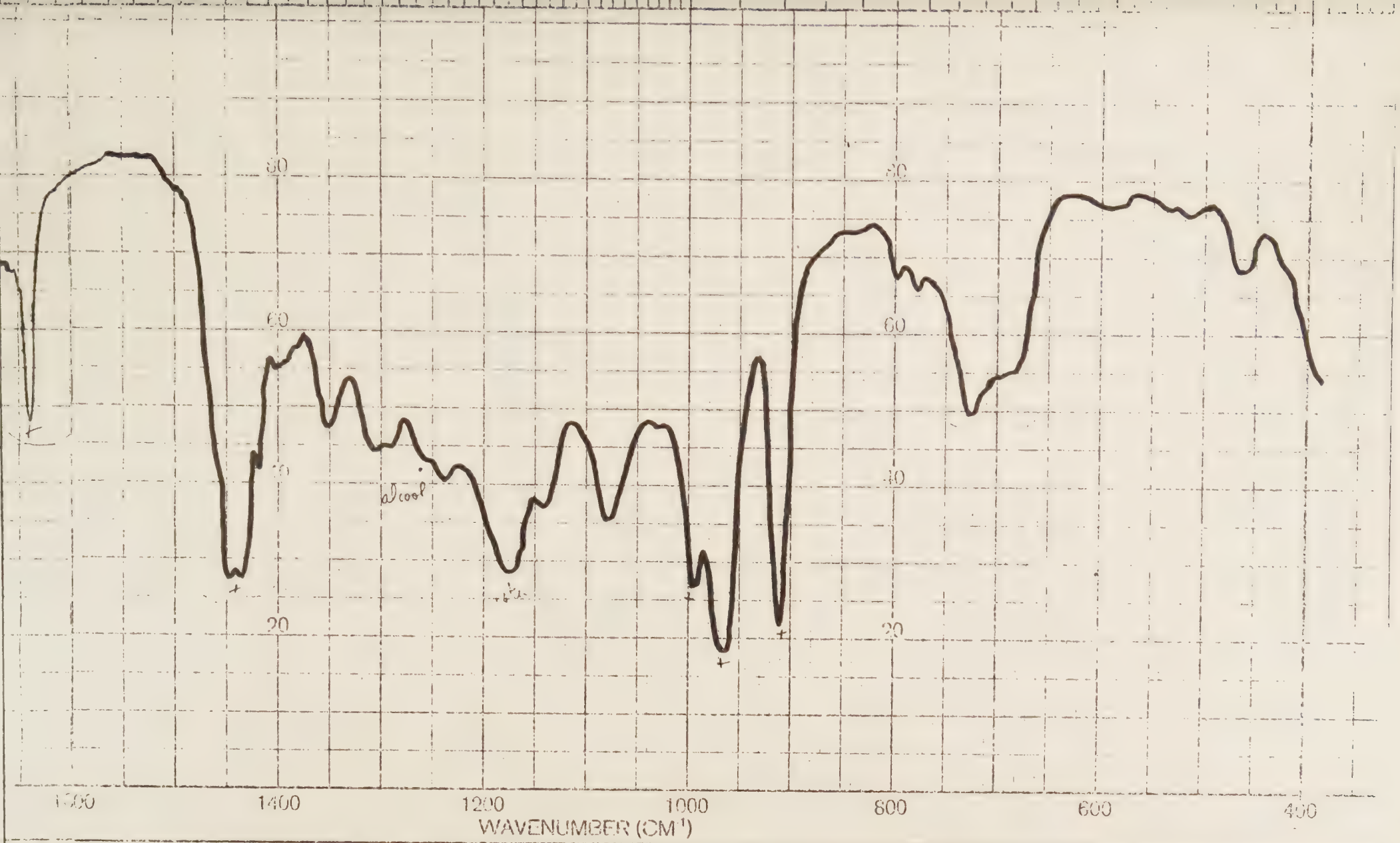
ORIGIN *Produit de Rouen.*

SOLVENT

CONCENTRATION *film par ATR.*

CELL PATH

REFERENCE

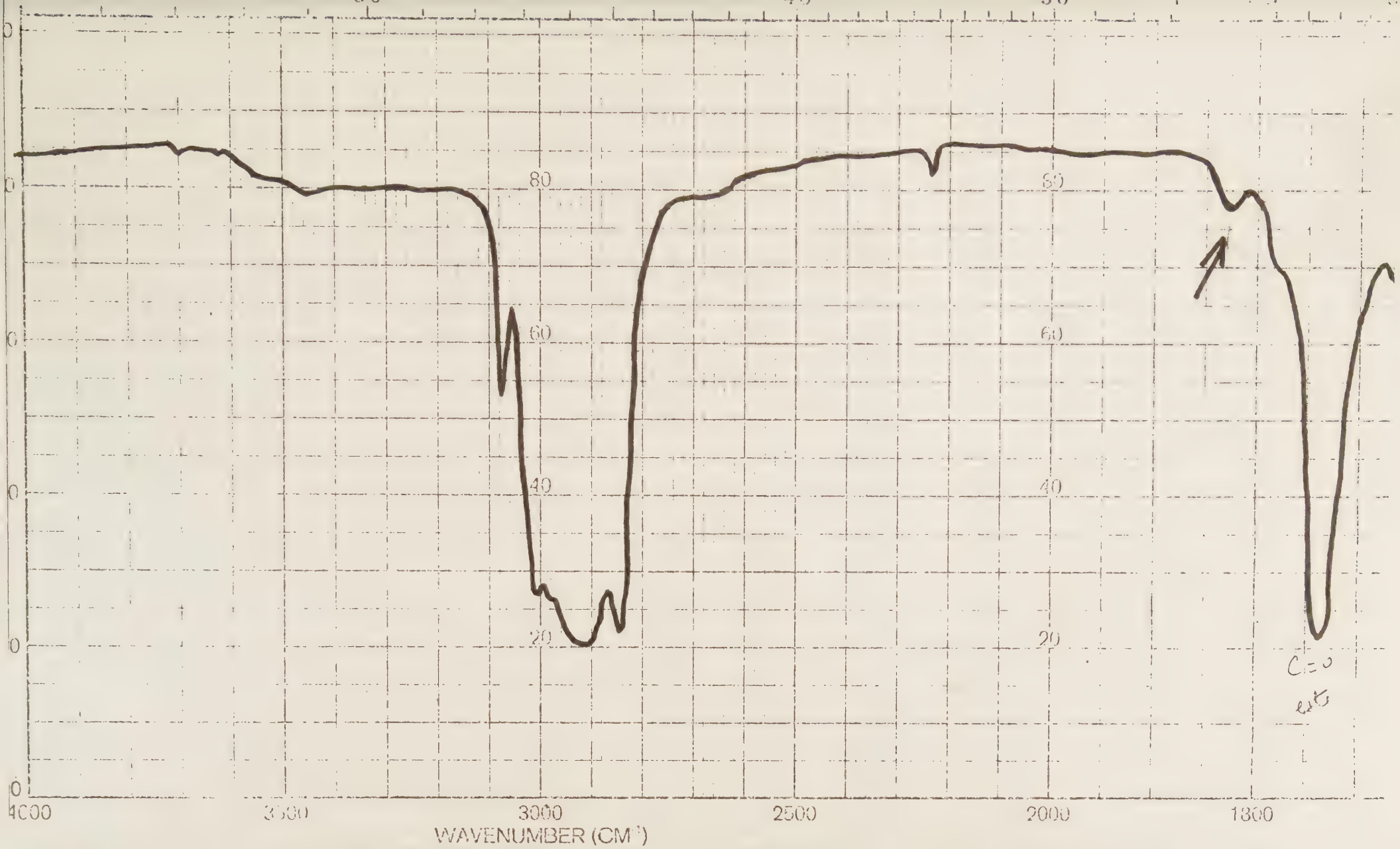


REMARKS SPECTRE
n° 30

SCAN MODE 13
SLIT N TIME CONSTANT Auto

PERKIN ELMER
PART No 5107 4367

OPERATOR CM
DATE 21/5/74
R.F No P64



SAMPLE synthèse des copolycondensats.

ABCE

S1726

ORIGIN Produit de Rouen.

SOLVENT

CONCENTRATION film par fusion à 50°C.

CELL PATH

REFERENCE

III.1.4. RESULTATS COMPLEMENTAIRES NE DECOULANT PAS DIRECTEMENT DU PLAN D'EXPERIENCES

III.1.4.1. Détail des mesures effectuées

- Analyse RMN

Nous avons déterminé les masses molaires en nombre $\bar{M}_n$, par la méthode que nous avons mise au point, pour les produits solubles.

- Analyse GPC

Les mesures ont été faites dans le tétrahydrofuranne et nous ont permis de déterminer les volumes hydrodynamiques uniquement pour les produits solubles.

- Analyse viscosimétrique

à 25°C par écoulement dans un tube capillaire d'une solution benzénique ;

à 22°C et à 50°C les mesures ont été effectuées dans le benzène sur un RHEOMAT 15 avec mobile MSO par mesures de contraintes de cisaillement.

- Analyse thermique

Les mesures ont été faites sur les appareils Dupont de Nemours :
analyse thermique différentielle
analyse thermogravimétrique.

Tableau 20

Résultats des analyses

produits	RMN	M_n	$\bar{A}_n$	$\bar{A}_w$	$K = \frac{\bar{A}_w}{\bar{A}_n}$	T_g Hy	T_f	T_g PE
DE	PE - Hy - PE	7750	317	814	2,57	-69,5	+50	
BCDE	$PE\leftarrow Hy - PE)_2$	13800	361	1225	3,38	-71	+52	
ABCD	$PE\leftarrow Hy - PE)_3$	19850	580	3234	5,57	-54	+67	
ACDE	$PE\leftarrow Hy - PE)_5$	31950	450	1703	3,78	-68	+59	-9
CD	$PE\leftarrow Hy - PE)_7$	44050	662	2154	3,25	-66	+60	-12

III.1.4.2. Recherche des coefficients de Mark-Houwink

Nous avons représenté graphiquement les variations de la viscosité intrinsèque $[\eta]$ en fonction de la masse molaire en nombre $\overline{M}_n$ déterminée par RMN (fig. 31) puis log $[\eta]$ en fonction de log $[M_n]$ (fig. 32) de manière à vérifier si l'équation de Mark-Houwink est valable pour un copolymère séquencé.

Le graphe à 25°C, pour les copolycondensats Hycar-polyester 1700, est composé de deux demi droites $\log [\eta] = \log K + \alpha \log M_n$ conduisant :

- la première, pour les masses molaires inférieures à 15000 à la relation :

$$[\eta] = 6,92.10^{-3} \overline{M}_n^{0,62}$$

- la deuxième, pour les masses molaires supérieures à 15000, à la relation :

$$[\eta] = 2,86.10^{-3} \overline{M}_n^{0,30}$$

Nous pouvons dire que les polycondensats de masses molaires inférieures à 15000 ont, en solution dans le benzène, une forme à peu près sphérique.

Pour les masses molaires supérieures, il y a probablement formation d'un gel ($\alpha < 0,5$).

Le graphe à 50°C est composé d'une seule droite conduisant à la relation :

$$[\eta] = 3,4.10^{-2} \overline{M}_n^{0,23}$$

A 50°C, nous devons être en présence d'un gel ou d'agrégats macromoléculaires.

Nous remarquons par ailleurs un phénomène assez inhabituel dans le tableau résumant les analyses effectuées : (fig. 33). Le polymère possède un volume hydrodynamique plus grand que le polymère suivant ACDE bien qu'il apparaisse plus petit à l'analyse RMN. Le facteur de polydispersité K correspondant présente la même discontinuité (tableau 20).

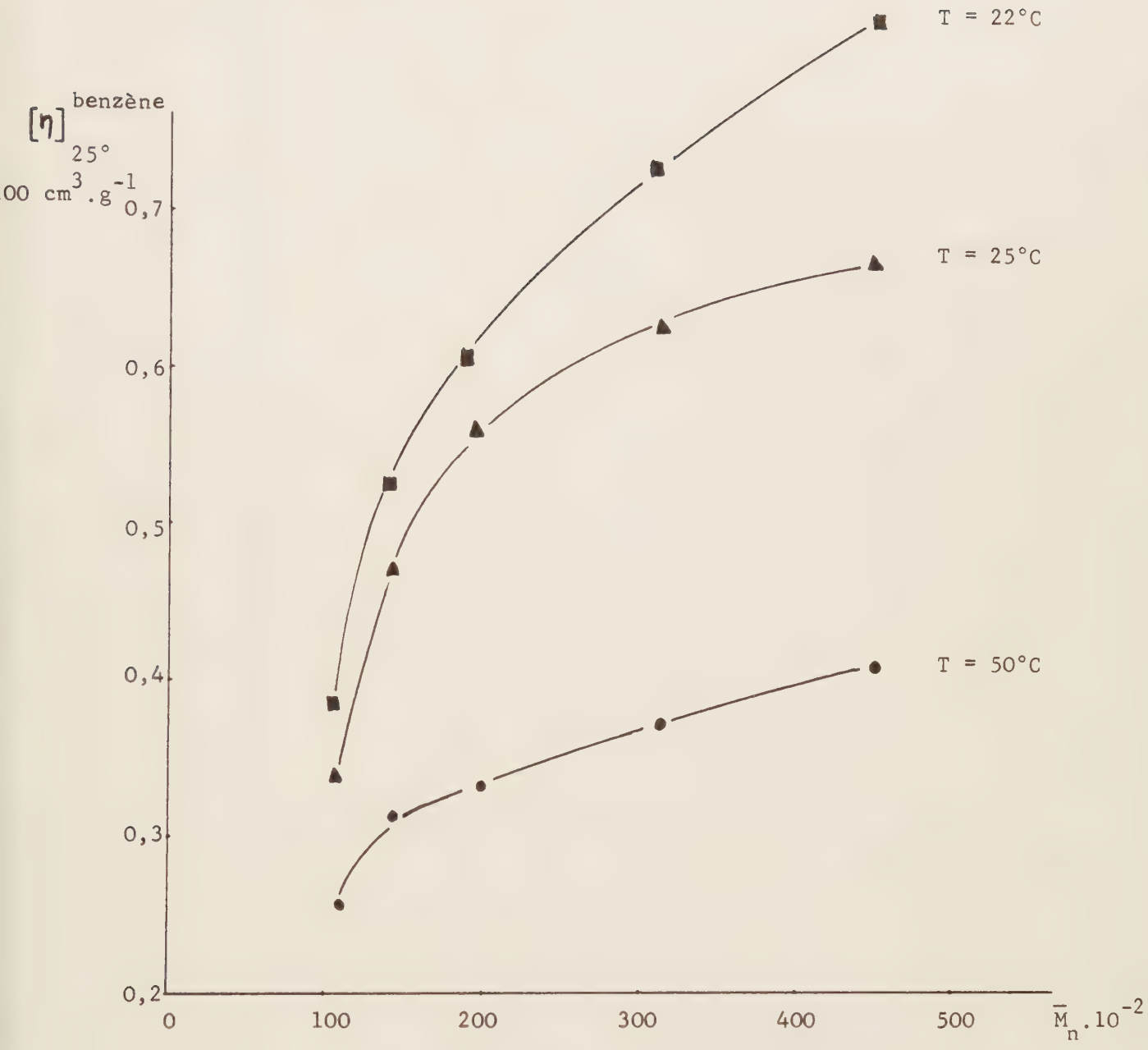


fig. 31 - Variation de la viscosité intrinsèque en fonction de la masse molaire pour les copolycondensats hycar-polyadipate d'hexane diol-1,6 (1700) à différentes températures

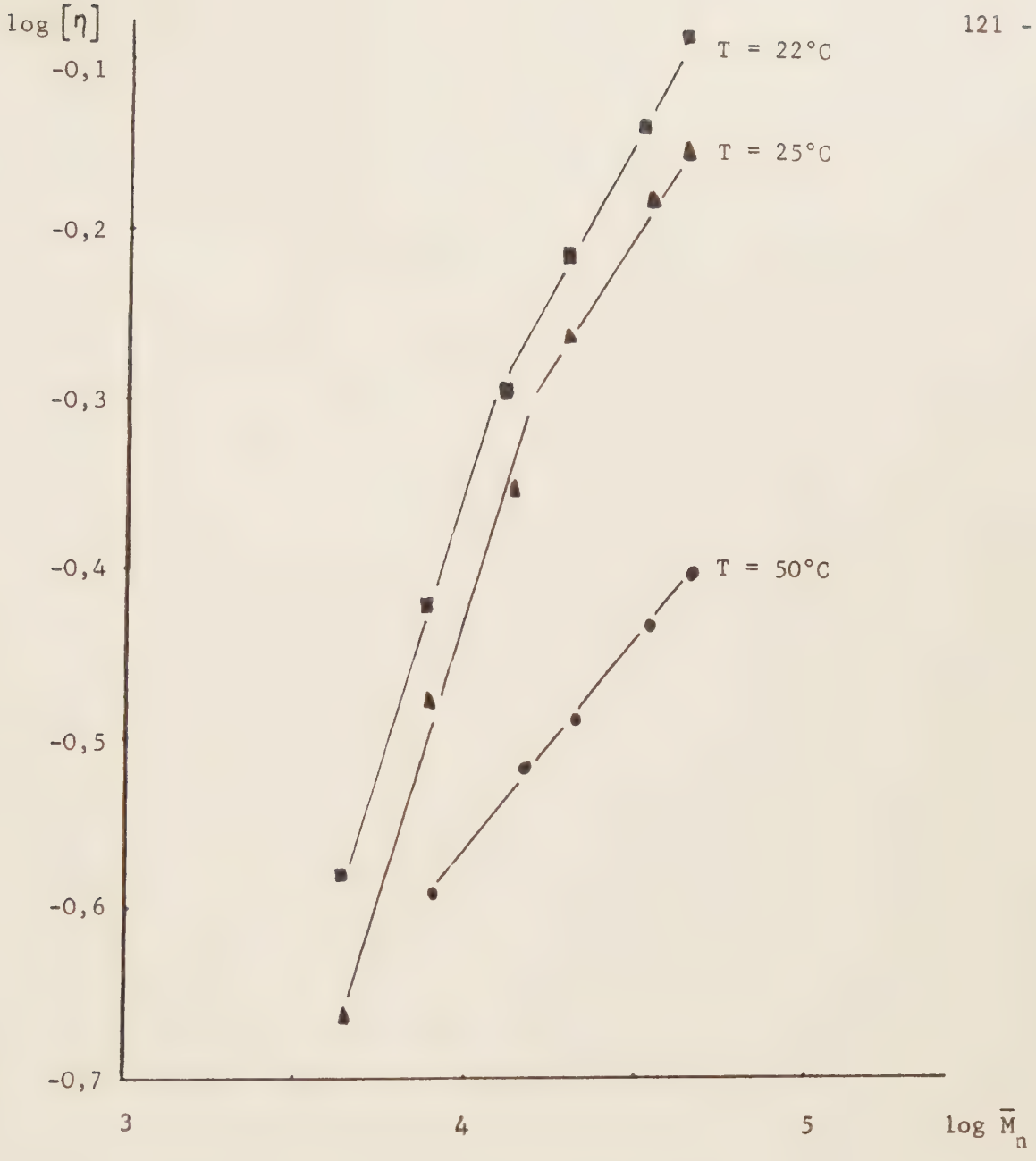


fig. 32 - Variation du logarithme de la viscosité intrinsèque en fonction du logarithme de la masse molaire moyenne en nombre pour les copolycondensats hycar-polyadipate d'hexane diol-1,6 (1700) à différentes températures

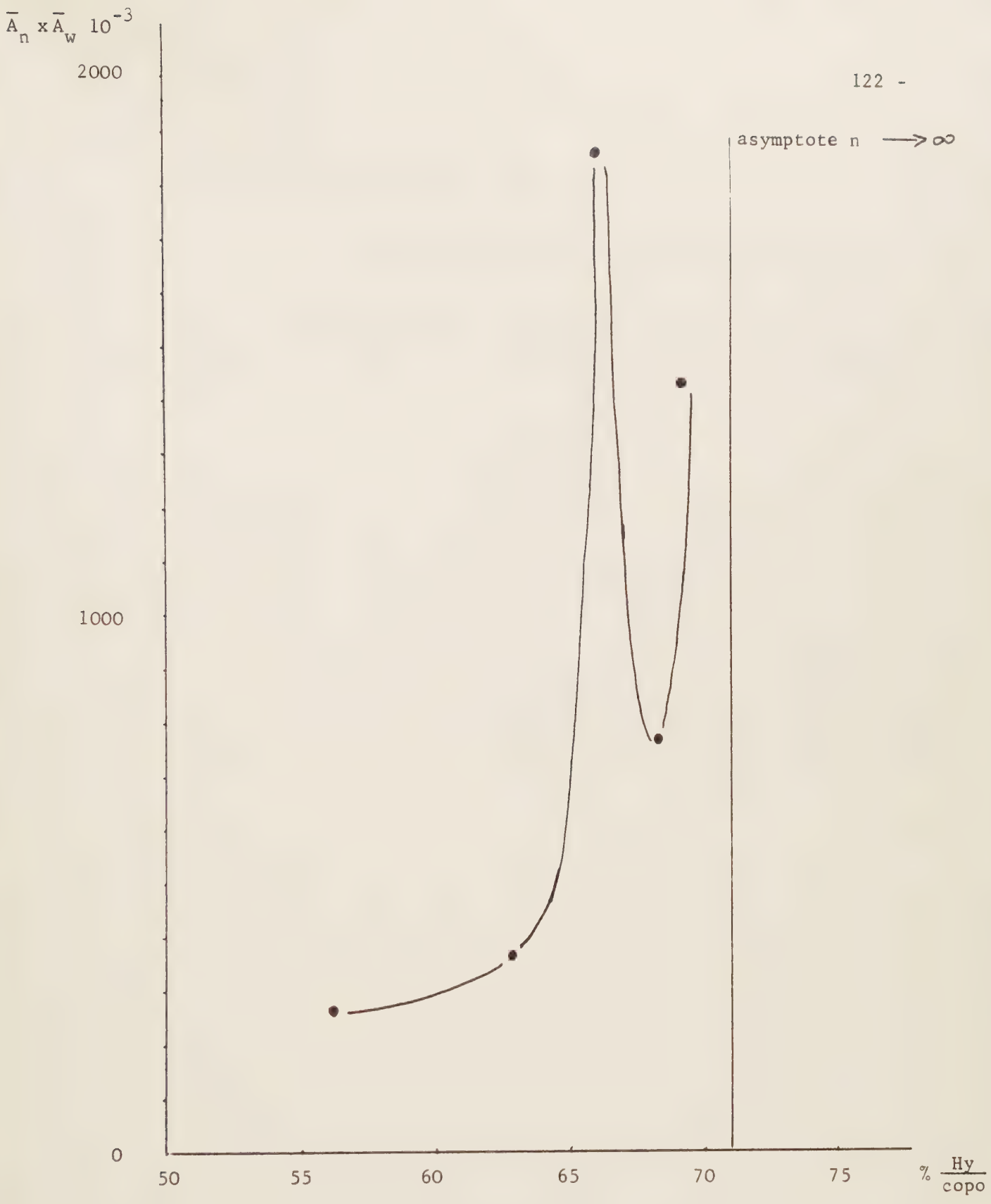


fig. 33 - Variation du produit $\bar{A}_n \ \bar{A}_w$ en fonction du pourcentage en poids d'hycar dans les copolycondensats hycar-polyadipate d'hexane diol-1,6 (1700)

III.1.4.3. Analyse thermique

a) Analyse thermique différentielle (spectre 34, fig. 35)

Les thermogrammes présentent un point de transition du deuxième ordre (transition vitreuse T_g) et un point de transition du premier ordre (fugion T_g).

En traçant T_g en fonction de $\overline{M}_n$

et T_f en fonction de $\overline{M}_n$

nous observons une discontinuité identique à celle signalée au III.1.4.2.

b) Analyse thermogravimétrique (spectre 36, fig. 37)

Les copolycondensats sont dans l'ensemble stables jusqu'à 400°C.

Nous avons tracé les courbes température de l'échantillon en fonction de la masse molaire moyenne en nombre à perte de poids constante.

SAMPLE: DE
(

ORIGIN:

SIZE

REF.

PROG. MODE

RATE 20 °C/MIN. , START -180 °C

ATM. , MM

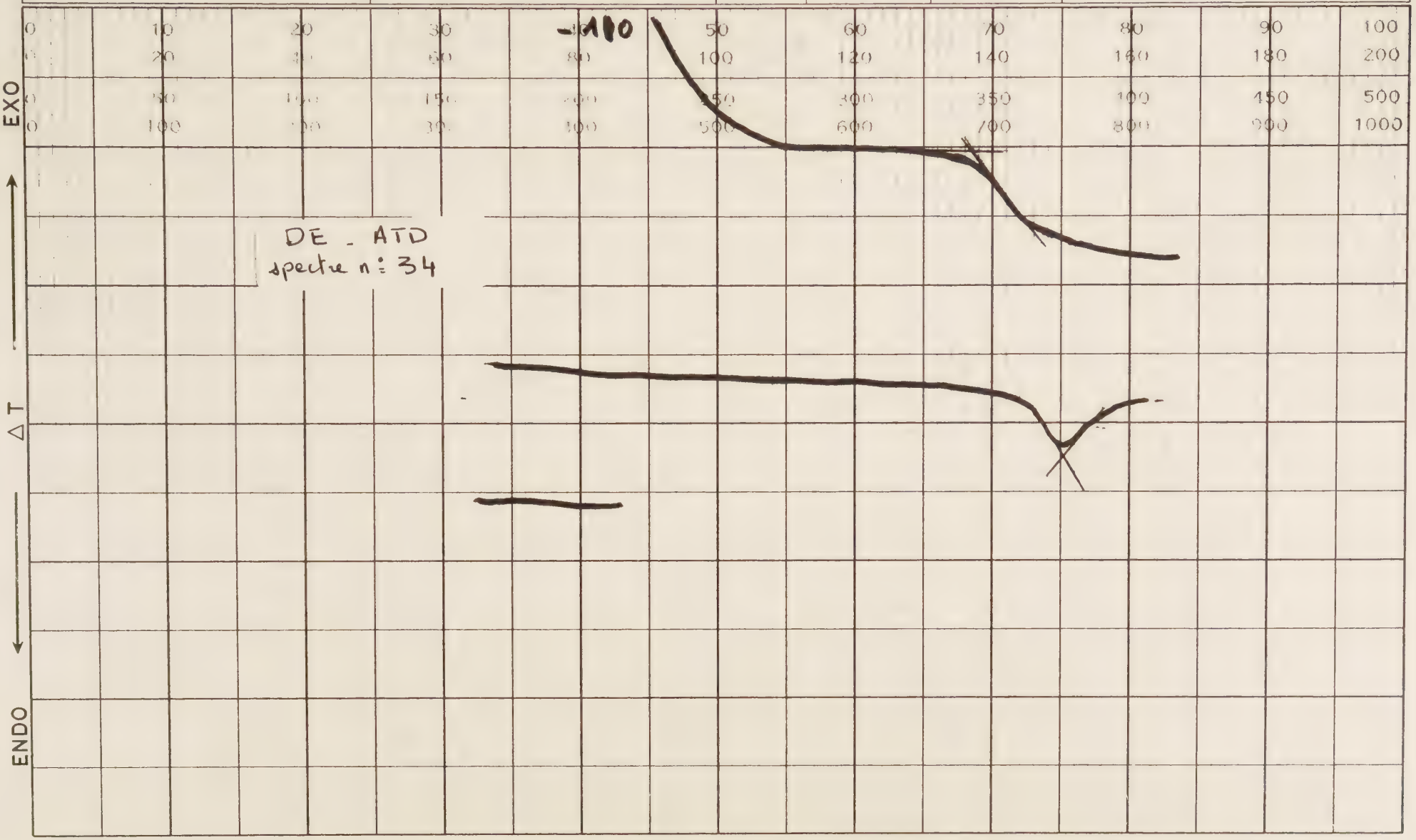
	T	ΔT
SCALE	20 °C/IN.	0.5 °C/IN.
SHIFT	IN.	IN.

RUN NO.

DATE

OPERATOR

BASE LINE SLOPE



T, °C (CHROMEL; ALUMEL)* -63 50

*SEE INSTRUCTION MANUAL FOR SCALE CORRECTION

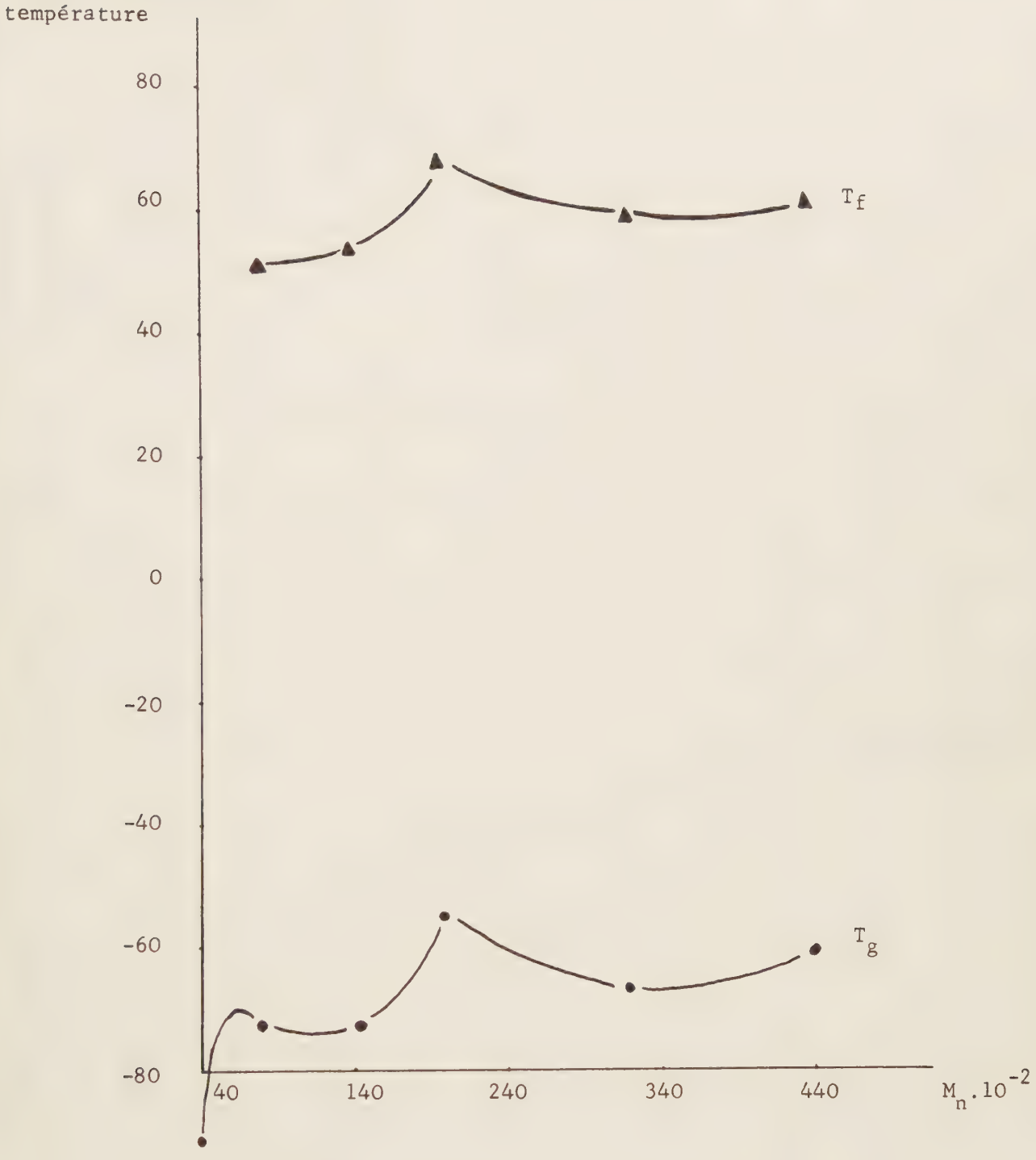


fig. 35 - Variation de la valeur
- du point de transition de la phase butadiène ●
- du point de fusion de la phase polyester ▲

en fonction de la masse molaire moyenne en nombre

SAMPLE:

SIZE mg.

X-AXIS

TEMP. SCALE °C / inch

SHIFT inch

TIME SCALE (ALT.)

Y-AXIS

SCALE mg. / inch

(SCALE SETTING X 2)

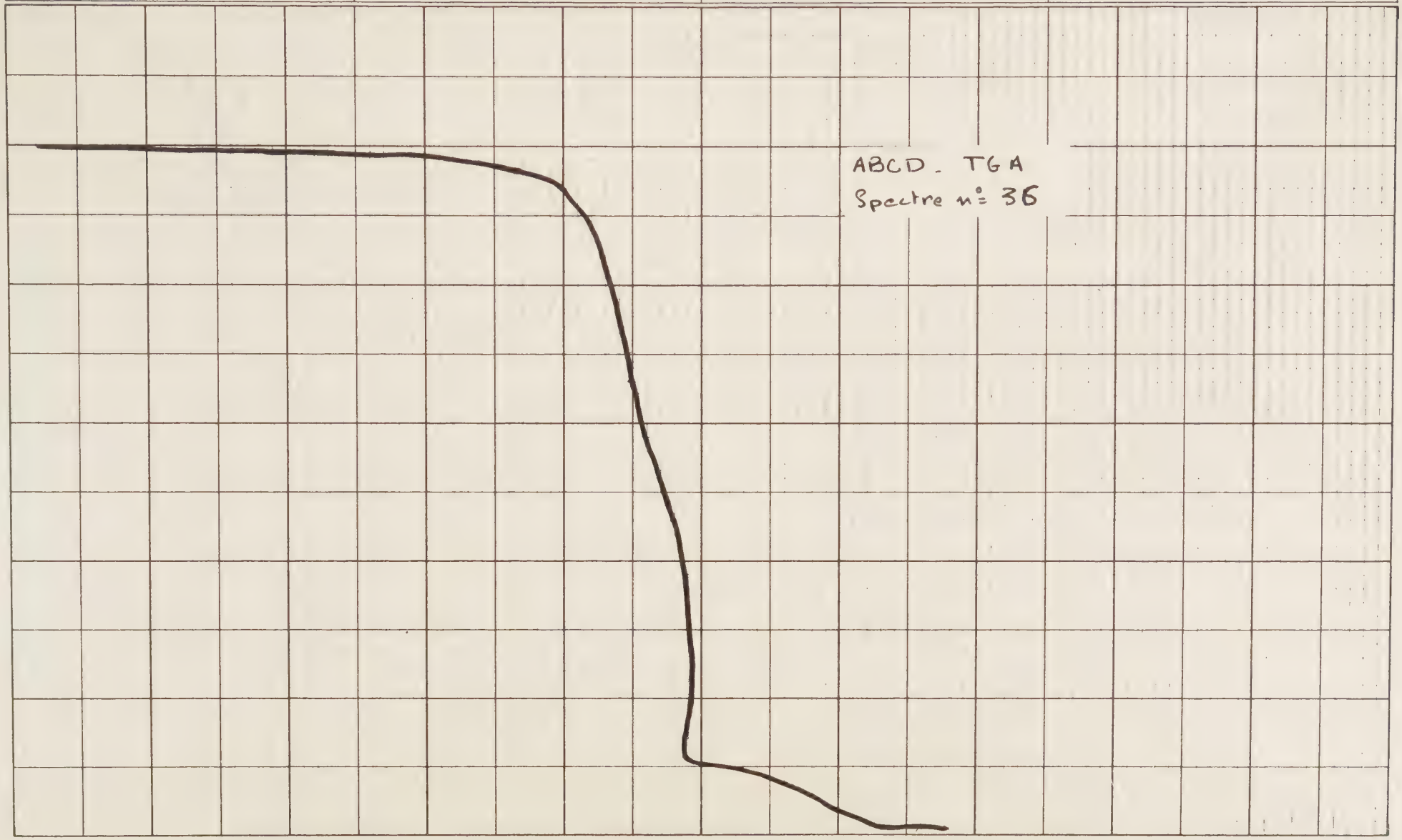
SUPPRESSION mg.

OPERATOR

HEATING RATE °C / min.

ATM.

TIME CONSTANT sec.



* APPLY CORRECTION FOR NON-LINEARITY OF CHROMEL-ALUMEL THERMOCOUPLES

fig. 37

Abaques température °C/masse molaire moyenne en nombre à perte de poids constante

- début de perte de poids
- 5 %
- 10 %
- 30 %
- 40 %
- 50 %
- 90 %

III.1.4.4. Essai d'interprétation morphologique

Nous avons remarqué, sur les courbes tracées, des discontinuités qui se trouvent pratiquement toujours au même endroit que ce soit sur les séries de mesures en solution ou sous forme solide.

Certains auteurs ont particulièrement étudié le comportement des macromolécules en solution.

Nous rappelons dans un premier temps, les résultats de leurs travaux en les comparant aux notres, puis nous essayons de donner une interprétation logique aux phénomènes que nous avons observés.

BURNETT, MEARES et PATON (27) ont tracé la courbe $\alpha . \left[\left(< R_o^2 > \right) \right]^{1/2}$ * en fonction du pourcentage en poids de styrène pour des copolycondensats poly (styrène-b-méthyl méthacrylate) (fig. 38)

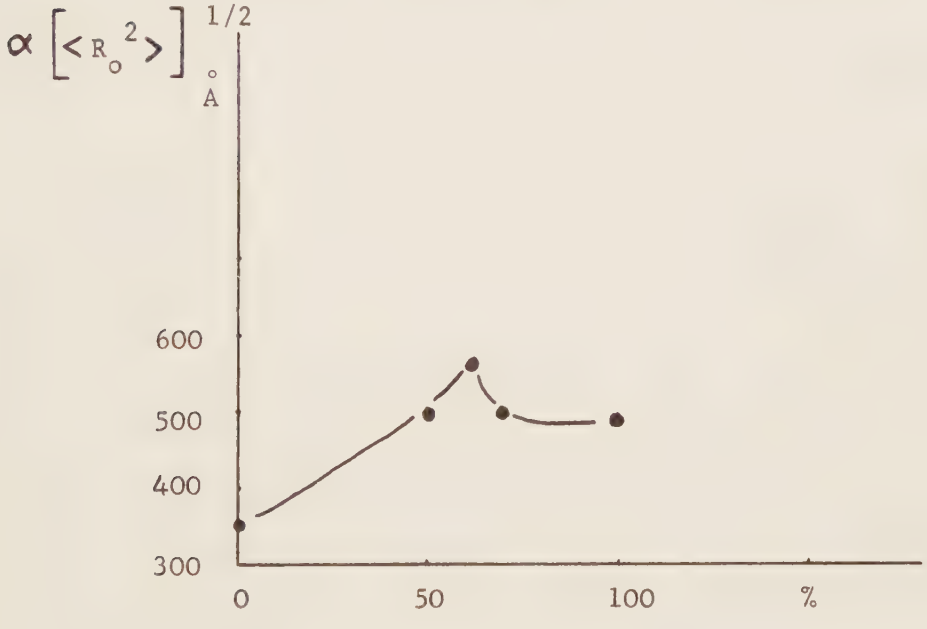


fig. 38 - Dimensions moléculaires d'un poly (styrène-b-méthylméthacrylate) en fonction de la composition en poids du copolymère.
Mesures dans le toluène.

* α : coefficient d'expansion du copolymère : $\left[\frac{< R^2 >}{< R_o^2 >} \right]^{1/2}$

$< R_o^2 >$ valeur quadratique moyenne des distances non perturbées entre les extrémités de chaînes.

L'aspect de cette courbe est comparable à celui de la courbe que nous avons obtenue en traçant $\left[\bar{A}_n \times \bar{A}_w\right]^{1/2}$ en fonction du pourcentage en poids d'hycar par rapport au copolycondensat. Ce produit représente une valeur quadratique moyenne des volumes hydrodynamiques mesurés par GPC ; en effet :

$$\bar{A}_n = \frac{\Sigma_i\, n_i\, A_i}{\Sigma_i\, n_i} \qquad \bar{A}_w = \frac{\Sigma_i\, n_i\, A_i^2}{\Sigma_i\, n_i\, A_i}$$

donc $$\bar{A}_n \times \bar{A}_w = \frac{\Sigma_i\, n_i\, A_i^2}{\Sigma_i\, n_i}$$

Nous pensons que cette valeur peut être comparée à la valeur $\propto \left[\langle R_o^2 \rangle\right]^{1/2}$ donnée dans la littérature.

Nous observerions donc des phénomènes identiques à ceux observés par ces chercheurs. Ceux-ci expliquent l'anomalie constatée par un écart à la relation :

$$\frac{\langle R_o^2 \rangle}{M} = x \left[\frac{\langle R_o^2 \rangle}{M}\right]_A + (1 - x) \left[\frac{\langle R_o^2 \rangle}{M}\right]_B$$

suggérée par STOCKMAYER (28) pour un copolymère A - B.

De même CRAMOND et URWIN (29) dans leurs études sur le poly (isoprène-seq-styrène) trouvent un maximum dans les longueurs de chaînes perturbées aux alentours de 50 %. En fait, l'existence de ce maximum dans les cas étudiés ci-dessus est lié à la présence d'hétérocontacts* : les forces répulsives entre les deux types de séquences conduisent à une expansion de la molécule de copolymère. Ce genre de phénomènes se produit aux alentours de 50 % de composition en poids ; c'est en effet dans cette zone que se produit le maximum d'interactions.

D'autres études effectuées par CRAMOND et URWIN (30) sur des copolymères de diènes ont montré l'existence d'interactions entre unités chimiques différentes : par exemple, dans des solvants sélectifs, les

* hétérocontacts : interactions entre des séquences de natures différentes. Elles peuvent être attractives ou répulsives.

copolycondensats de polybutadiène et de polystyrène présentent de fortes interpénétrations des séquences les uns dans les autres.

La détermination de la conformation des copolycondensats est problématique : pour des copolycondensats réunissant deux types de séquences A et B dans la même chaîne ($\sim$ A - B - A - B - A $\sim$) deux types de modèles peuvent se présenter suivant la nature chimique des séquences A et B.

1) premier modèle : les copolycondensats en solution diluée peuvent être traités comme des homopolymères avec des hétérocontacts tels que les interactions AA et BB qui contribuent à l'expansion de la macromolécule.

2) deuxième modèle : on peut supposer que les hétérocontacts moléculaires sont peu nombreux, ce qui entraîne une ségrégation de phases, les différentes séquences occupant des domaines séparés en solution diluée.

Pour le poly (styrène-seq-butadiène) : premier modèle.

Pour le poly (styrène-seq-b-méthacrylate) : deuxième modèle.

Des études sur la valeur de la viscosité intrinsèque en fonction de la température ont été faites (31) (32) et ont abouti à déterminer une température à laquelle les courbes présentaient une discontinuité. Celle-ci fut interprétée comme une transition entre une conformation avec ségrégation de phases et une conformation avec interaction entre séquences chimiques différentes.

Essai d'interprétation comparative sur nos produits :

La discontinuité observée dans le tracé des courbes $\log [\eta] = fc (\log \overline{M}_n)$ peut être expliquée comme un passage d'une forme où les forces répulsives entre les séquences hycar et polyesters sont peu importantes (solubilité des séquences pour les faibles masses) à une forme où les domaines hycar et polyester sont bien séparés (ségrégation de phases) ; des forces attractives $\pi - \pi$ (33) réunissent préférentiellement les séquences hycar, ce qui a pour effet d'exclure les séquences polyesters des domaines ainsi formés, le

maximum de ces "interactions" se trouvant au voisinage de 65 % de composition en poids* (fig. 30). La cohésion des domaines hycar ainsi formés aboutissant à la formation d'agrégats moléculaires (33).

A l'état solide, l'examen des thermogrammes et des courbes T_g et T_f en fonction de la masse molaire, présente le même type de discontinuité : pour les faibles masses molaires, il y aurait compatibilité de phases, à un certain pourcentage en poids un maximum d'interactions répulsives entre les séquences de types différents et attractives entre les séquences de même type (ceci expliquerait la discontinuité : la libération des mouvements des molécules est plus difficile à cause des interactions, le T_g augmente).

III.1.5. C O N C L U S I O N

Nous avons pu, grâce à la technique des plans d'expériences, mettre en évidence une réaction parasite et les conditions optimales, dans le domaine donné, pour préparer un copolycondensat séquencé soluble (dans le benzène et le THF en particulier).

Les résultats obtenus nous ont permis d'étudier le comportement des macromolécules de copolycondensat en solution et à l'état solide.

Nous avons préparé, à la suite de ces travaux, deux copolycondensats CO_{50} et CO_{200} en quantités suffisantes pour effectuer des études complémentaires (en particulier mécaniques).

* Nous rappelons que n étant le nombre de séquences hycar, le pourcentage en poids d'hycar dans le copolycondensat est donné par :

$$\% \text{ hycar} \approx \frac{n \bar{M}_n \text{ Hy}}{n \bar{M}_n \text{ Hy} + (n+1) \bar{M}_n \text{ PE}} = \frac{4350\ n}{6050\ n + 1700}$$

$$\text{si } n \longrightarrow \infty \qquad \% \text{ hycar} \longrightarrow \frac{4350}{6050} \approx 72\ \%$$

Le premier a été préparé avant le plan d'expériences. Nous avons obtenu une alternance de 5 motifs.

Le second a été préparé après le plan d'expériences dans les conditions adéquates* ; donc nous aurions dû obtenir une alternance de 7 motifs, mais :

- nous avons augmenté considérablement les quantités sur lesquelles nous travaillons ;

- nous avons utilisé du matériel plus important en volume ;

- nous avons utilisé le polyester 600 au lieu de polyester 1700.

Nous ne sommes donc plus dans les mêmes conditions de travail que pour le plan d'expériences. Ceci explique sans doute pourquoi les résultats ne sont pas tout à fait ceux attendus (alternance de 9 motifs). Les copplycondensats sont en grande partie linéaires et solubles.

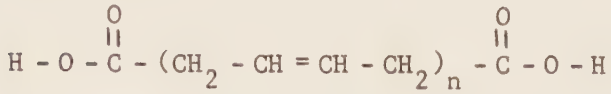
* sauf le polyester utilisé : PE 600.

D O S S I E R D ' I D E N T I F I C A T I O N

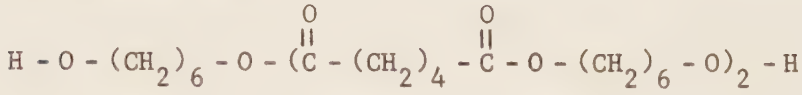
C O 5 0

Les constituants sont :

- Hycar 2000 x 162 :



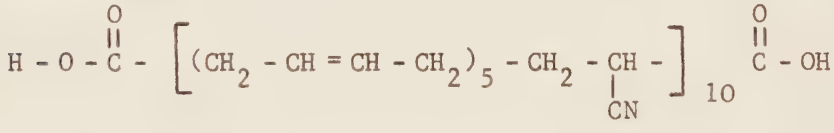
- Polyester PE 600



Résultats A.T.D.

Le thermogramme représente Annexe I est comparable à celui de l'hycar CTBN 1300 x 8 qui diffère du produit utilisé pour CO_{50} par la présence d'un motif acrylonitrile.

- Hycar CTBN :



Hycar CTBN	CO_{50}	Nature du pic
	34,5°C	endo
265°C	261°C	exo
360°C	371°C	exo
427°C	443°C	exo
442°C	453°C	endo
464°C	464°C	exo

Le pic à 34,5°C peut correspondre à la fusion de la partie polyester.

Résultats I.R.

Le spectre I.R. a été enregistré, l'échantillon étant à l'état de film entre cristaux de KBr.

L'examen du spectre permet de caractériser :

- la chaîne polybutadiénique

- les groupements ester

La bande ester à 1725 cm^{-1} ne présente pas l'épaulement caractéristique des groupements carboxyliques à 1710 cm^{-1}.

Les bandes à 3440 cm^{-1}, 1260 cm^{-1} et 1075 cm^{-1} peuvent provenir de groupements alcool du polyester.

Les terminaisons de chaînes du copolycondensat sont donc très probablement des motifs polyester.

Résultats RMN HR

Les spectres sont comparables aux spectres des copolymères précédents.

En particulier, la présence de protons $-CH_2-OH$ et $-CH_2-O-\overset{\overset{O}{\|}}{C}-$ permet de déterminer le nombre moyen de motifs dans la séquence.

PE $(-Hy-PE)_n$

Le calcul sur les intégrations donne n = par la formule :

$$n = (\frac{H}{h} - 2)/3$$

On trouve n = 2,2 n est entier $\longrightarrow$ n = 2 pour la majorité des molécules.

Résultats G.P.C.

Le chromatogramme fait apparaître une distribution assez symétrique autour de 400 Å.

Les résultats des calculs sont :

$$A_n = 203 \text{ Å}$$

$$A_w = 630 \text{ Å}$$

$$k = \frac{A_w}{A_n} = 3,1$$

Nous avons donc un copolymère à cinq motifs assez bien distribué autour de 400 Å.

Les terminaisons sont des fonctions alcool.

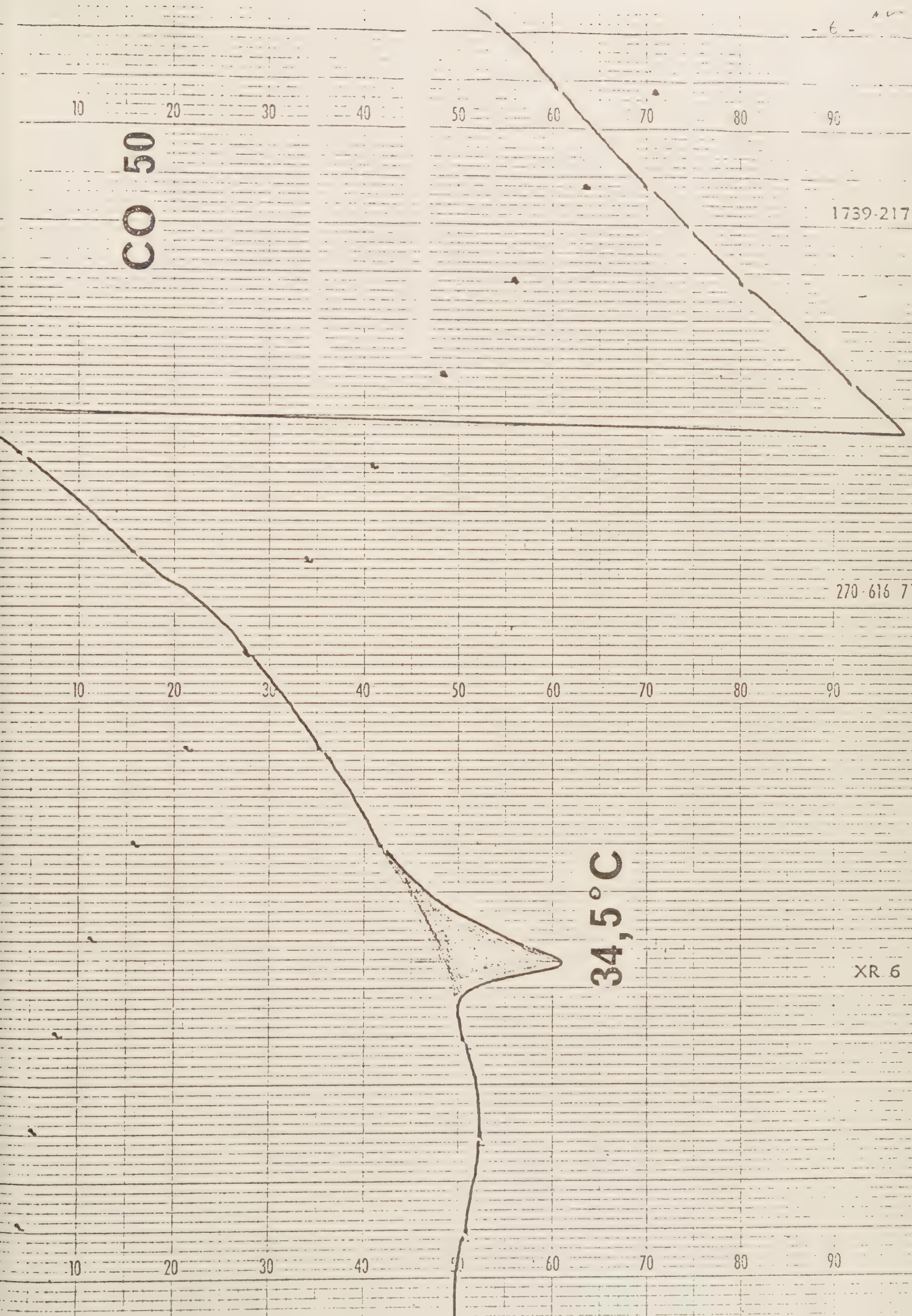
La structure est :

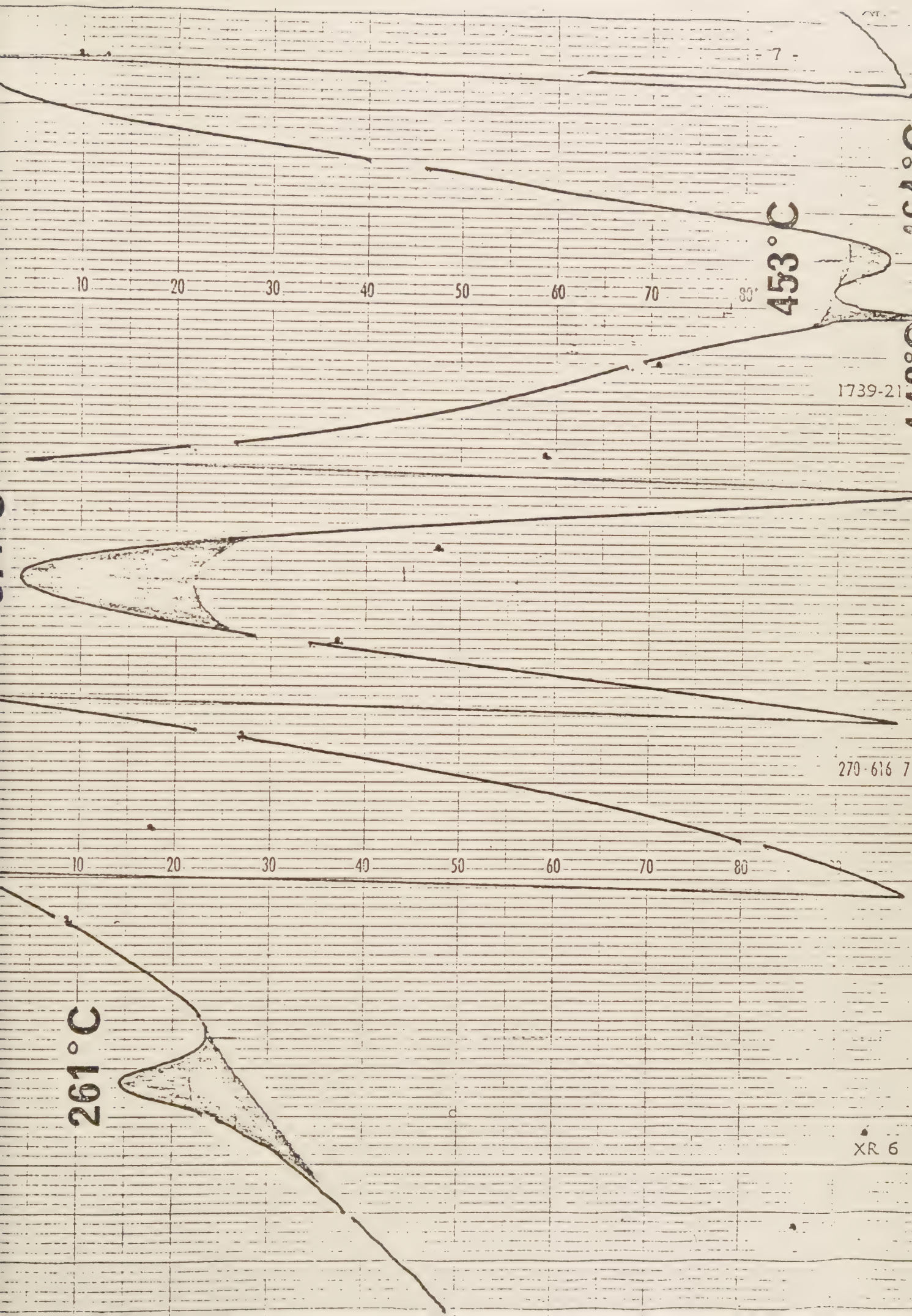
HO - polyest - Hy - polyest - Hy - polyest - OH

avec polyest = $-(CH_2)_6 - O - (C(=O) - (CH_2)_4 - C(=O) - O - (CH_2)_6 - O)_2 -$

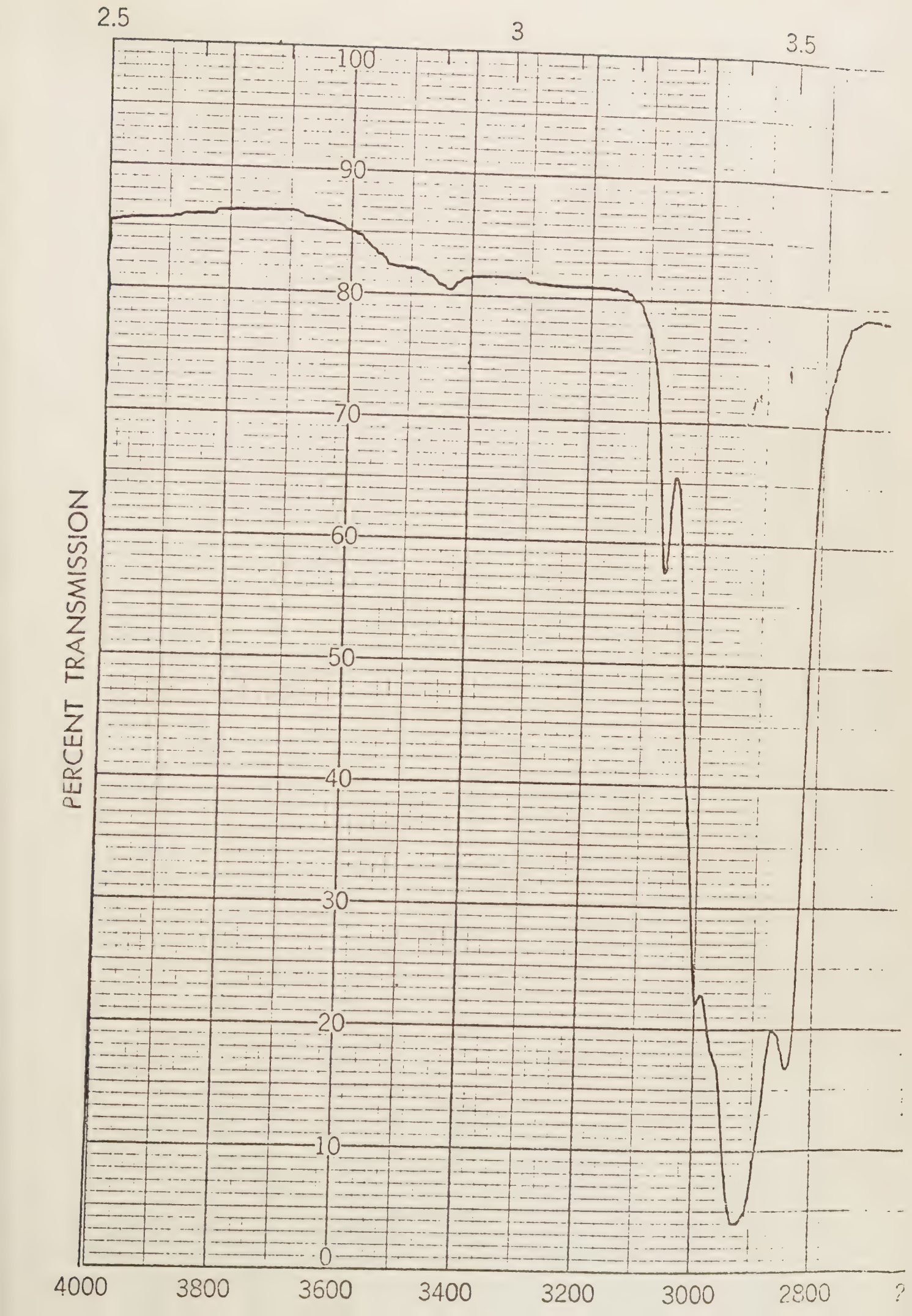
Hy = $-O - C(=O) - (CH_2 - CH = CH - CH_2)_n - C(=O) - O -$

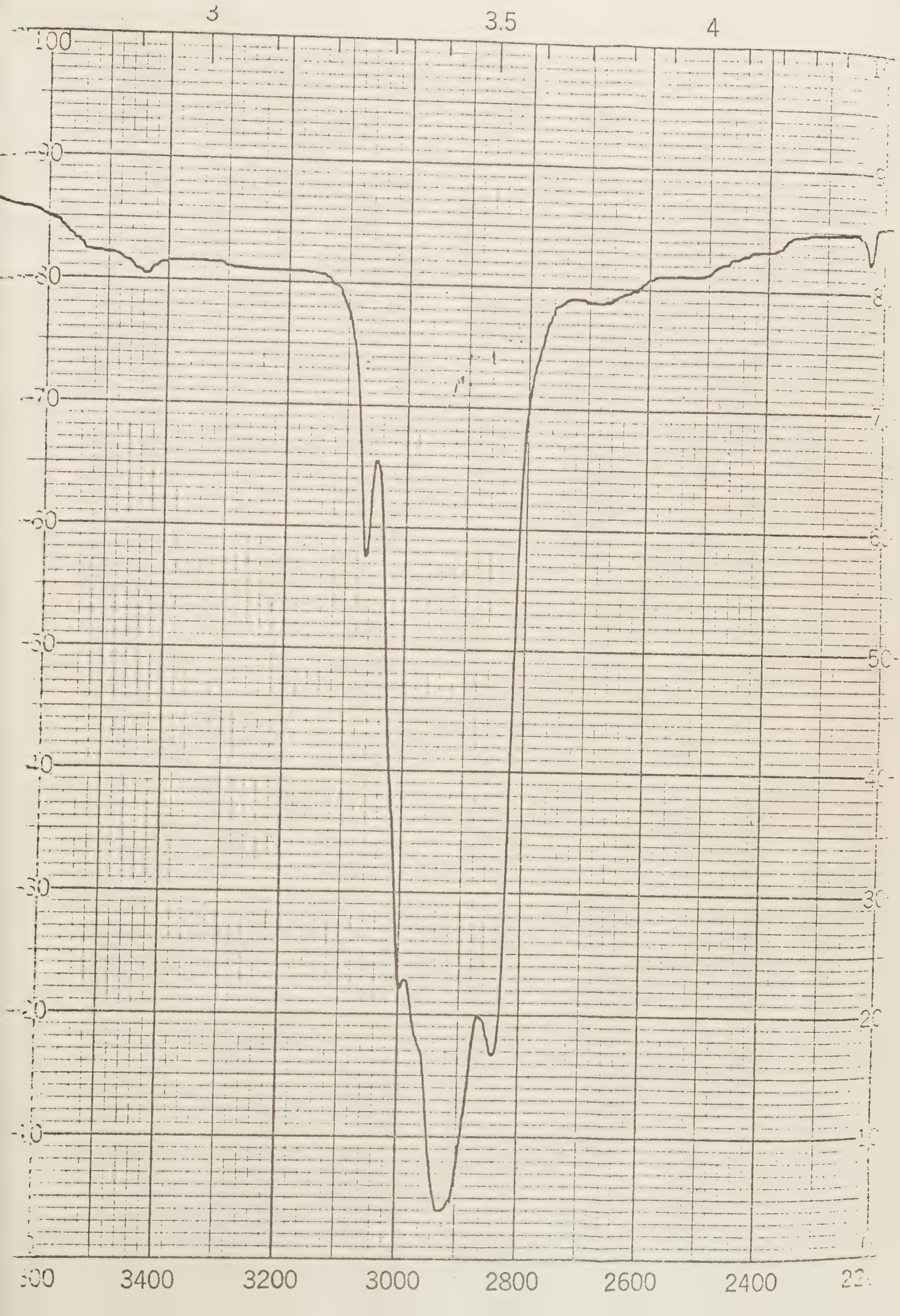
A.T.D.

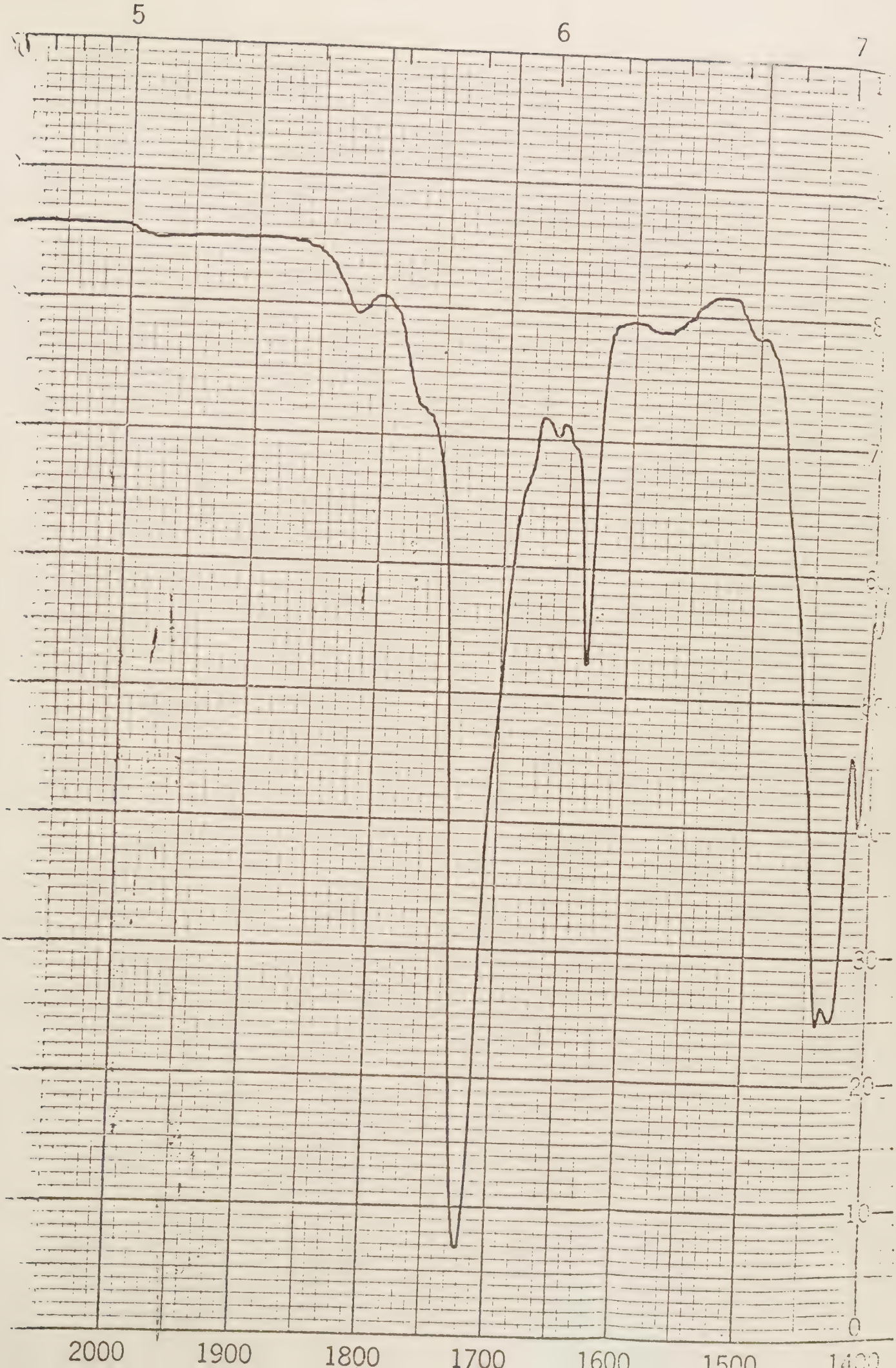

10
20
30
40
50
60
70
80
90
CO 50
1739-217
270-616 7
34,5°C
XR 6

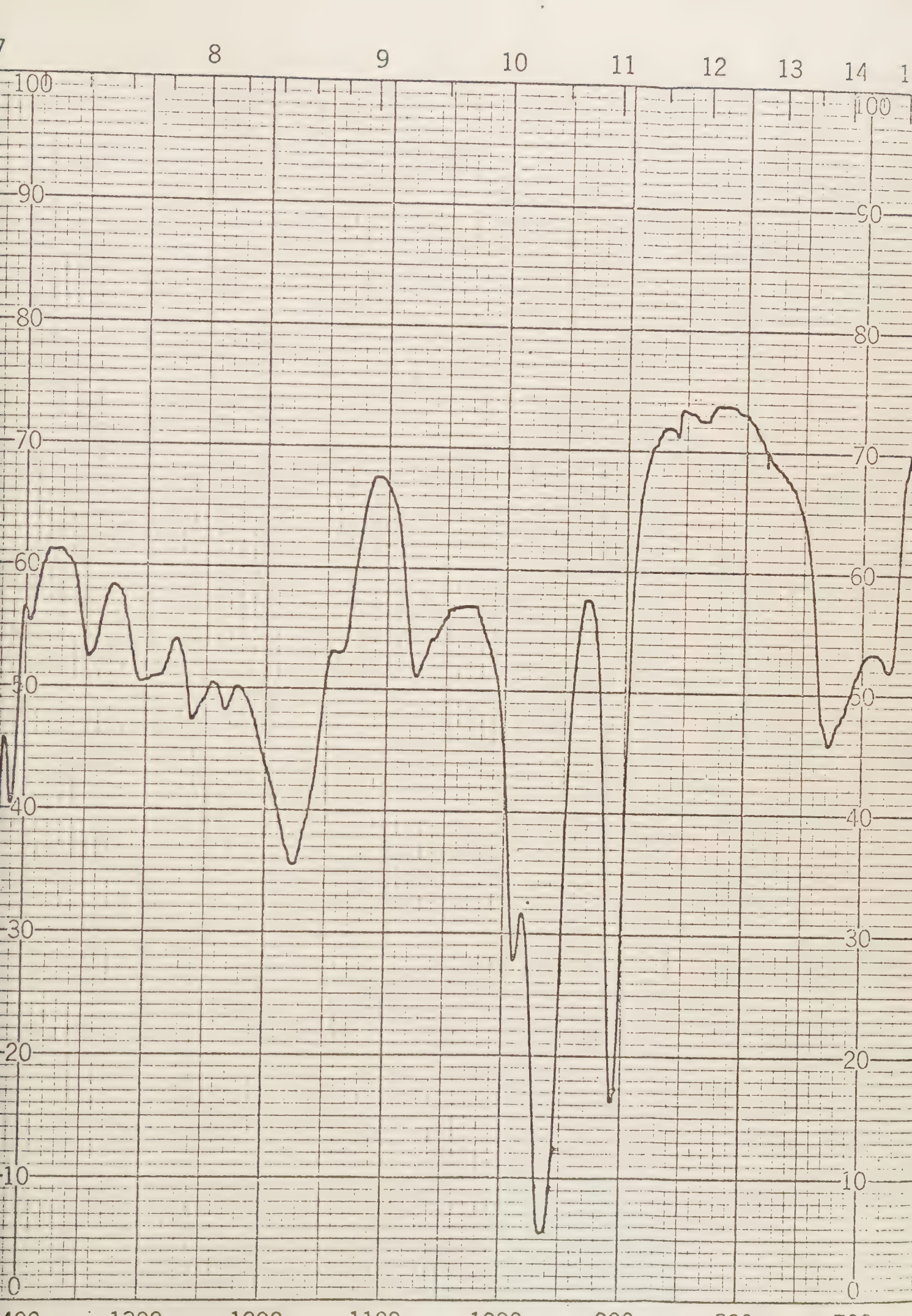

453°C
10
20
30
40
50
60
70
80
1739-21
270-616 7
10
20
30
40
50
60
70
80
261°C
XR 6

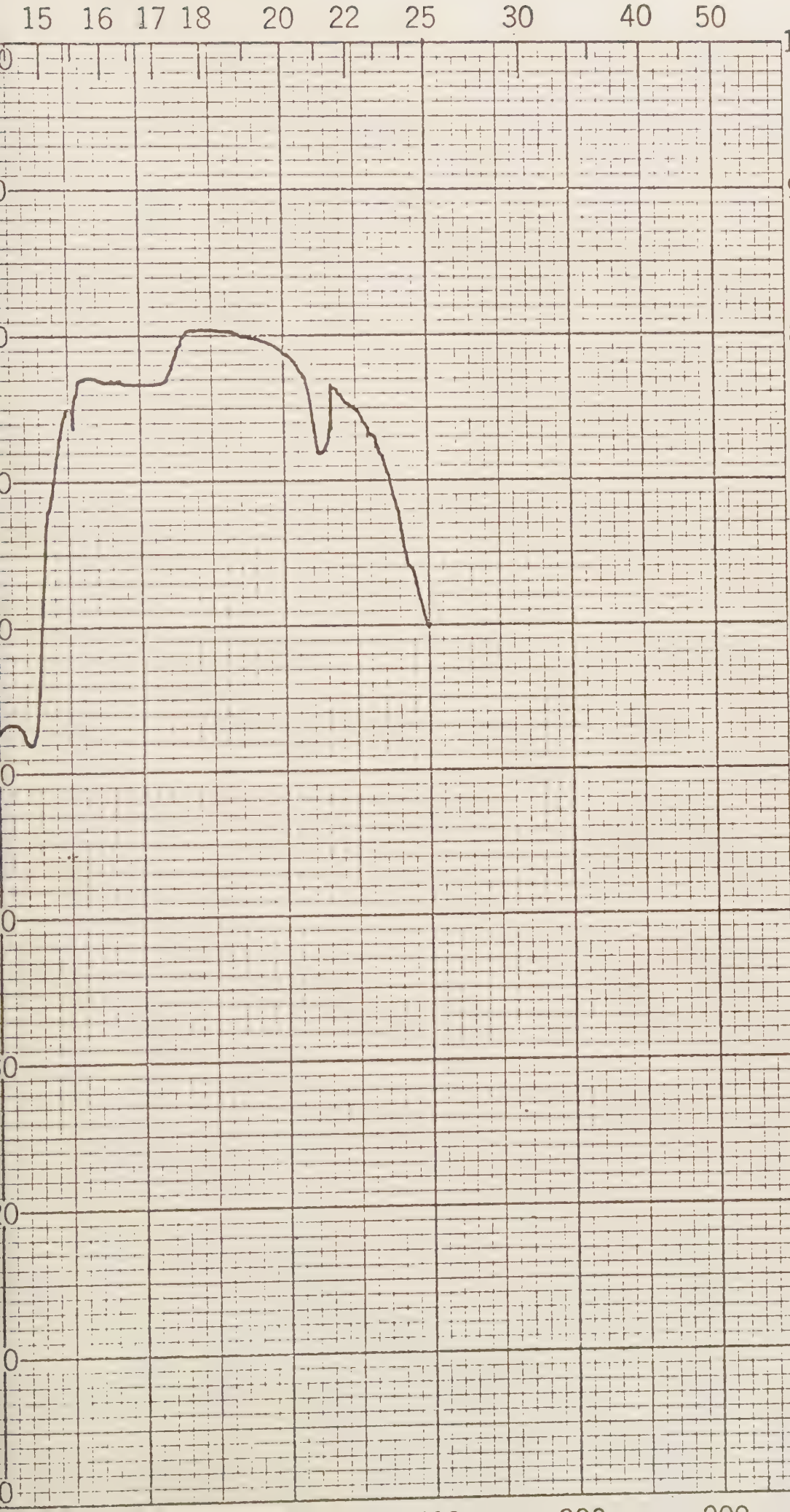
I.R.


2.5
3
3.5
100
90
80
70
60
50
40
30
20
10
0
PERCENT TRANSMISSION
4000
3800
3600
3400
3200
3000
2800
?


3
3.5
4
100
90
80
70
60
50
40
30
20
10
0
3400
3200
3000
2800
2600
2400


5
6
7
2000
1900
1800
1700
1600
1500
1400


7
8
9
10
11
12
13
14
100
90
80
70
60
50
40
30
20
10
0



SPECTRUM NO I 22

S 1658

SAMPLE Copolym de

SOURCE Rouen Co 50

STRUCTURE

	SAMPLE	REFE
DILUENT		
CONC.	film	
PHASE	entre 2	
PATH LENGTH	cristaux	

SB DB X

SB/DB ENERGY RATIO

RESOLUTION 1,207

SPEED 200

GAIN 1,05

PERIOD 2

ORDINATE SCALE 0

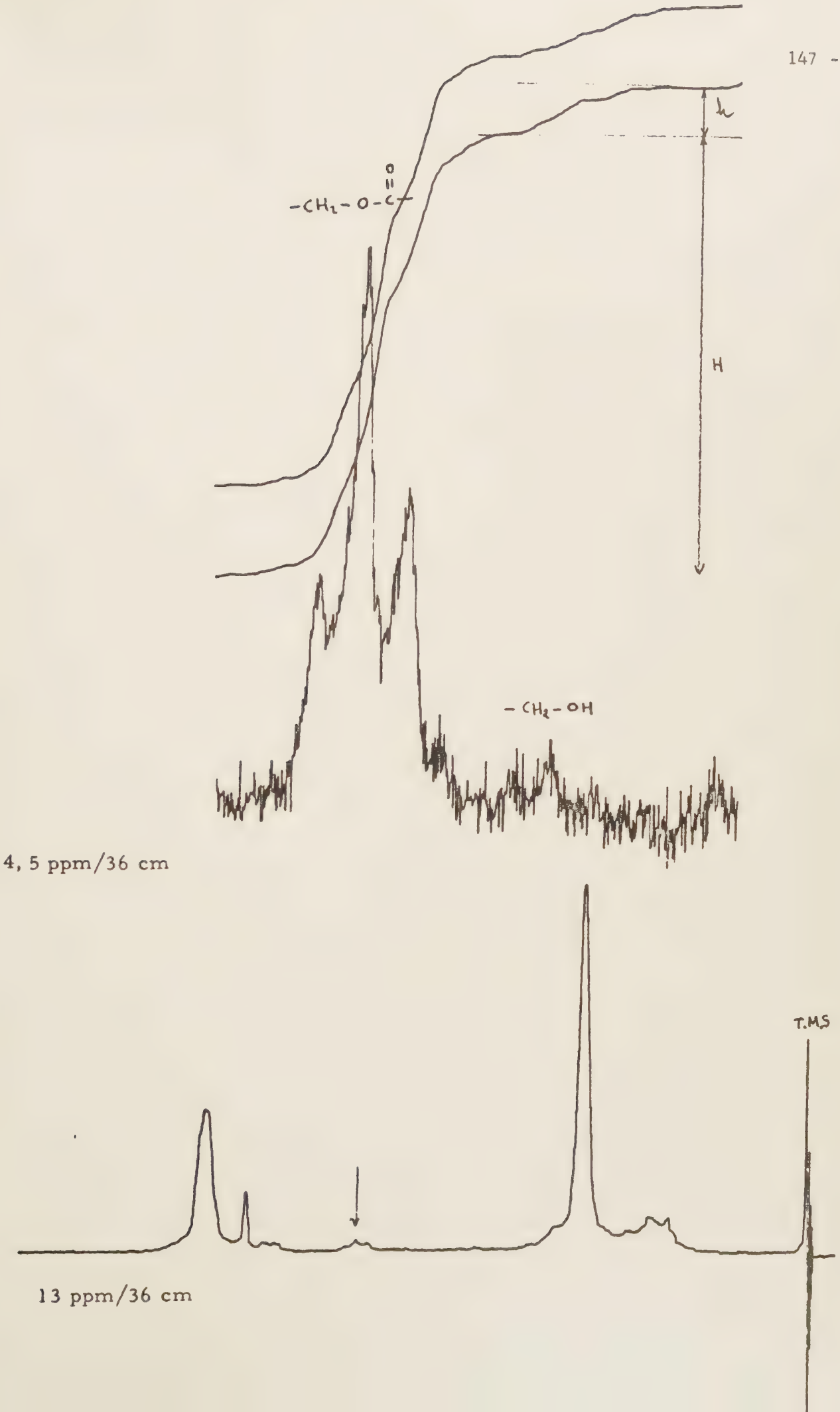
ANALYST CM

DATE 28 | 01 | 74

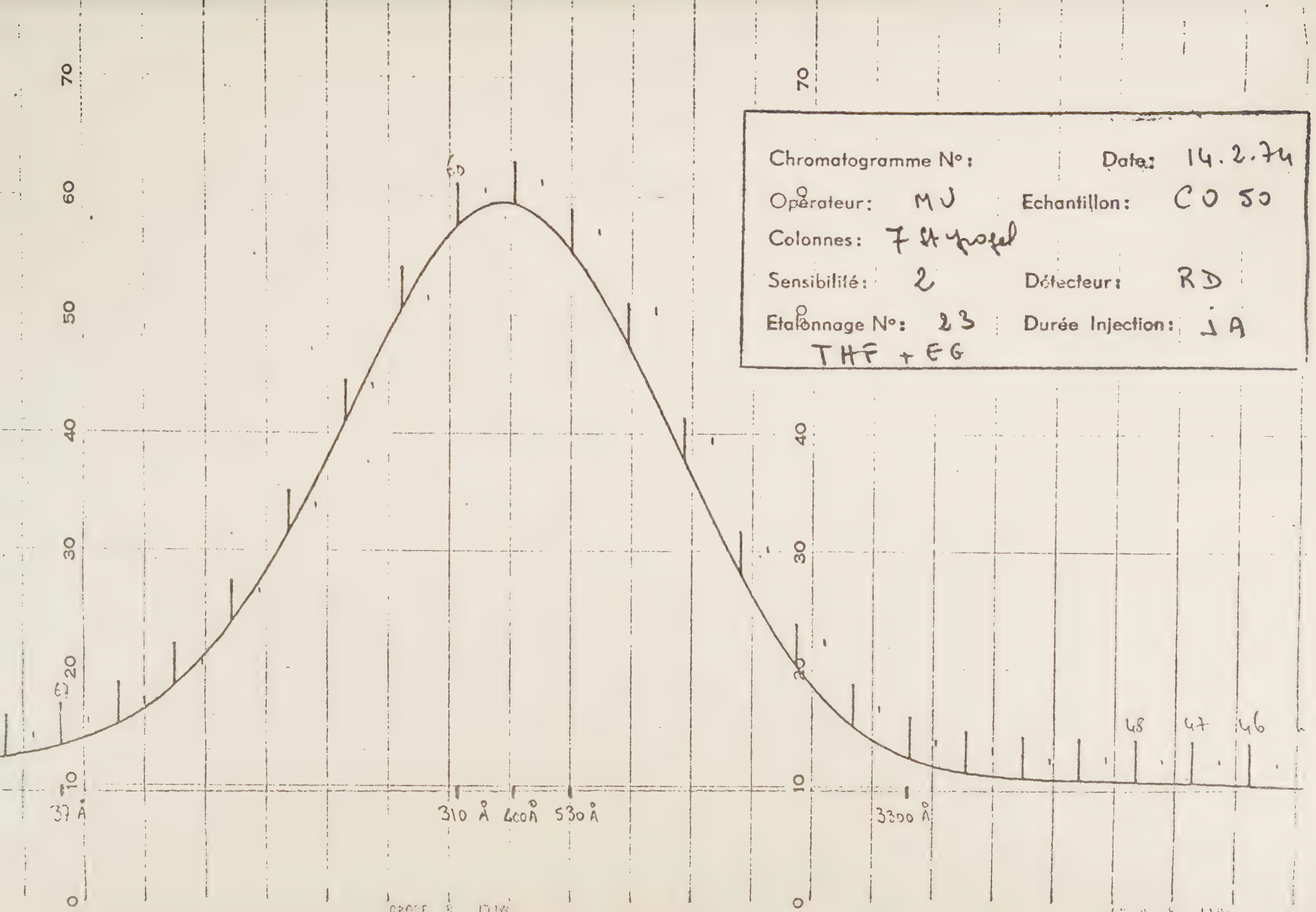
Beckma

SPECTROPHOTOME

R.M.N.


h
H
-CH₂-O-C-
O
-CH₂-OH
4, 5 ppm/36 cm
T.M.S
13 ppm/36 cm

G.P.C.


Chromatogramme N°:
Date: 14.2.74
Opérateur: MJ
Echantillon: CO 50
Colonnes: 7 Styragel
Sensibilité: 2
Détecteur: RD
Etalonnage N°: 23
Durée Injection: 1 A
THF + EG
70
60
50
40
30
20
10
0
37 Å
310 Å
400 Å
530 Å
3300 Å
48
47
46

D O S S I E R D ' I D E N T I F I C A T I O N

CO_{200}

Le copolymère CO_{200} a été synthétisé dans des conditions similaires au copolymère CO_{50} mais en quantité beaucoup plus importante.

Le lot fourni est de 2 kg environ, il a été séché sous vide à environ 40-50°C.

Les constituants identiques à ceux du CO_{50} sont Hycar 2000 x 162 et Polyester PE 600.

Analyses réalisées

. IR
. RMN-HR
. GPC

Résultats infrarouges (figure 1)

Le spectre du CO_{200} est identique à celui du CO_{50}, l'estérification de l'hycar a été complète.

- bandes ester à 1735 et 1175 cm^{-1}
- Polyestérification totale
- bandes caractéristiques polybutadiène.

Résultats RMN-HR (figure 2)

Utilisant la méthode habituelle de détermination, on a pu déterminer n donnant le nombre de séquences dans :

$$PE - \left(Hy - PE \right)_n$$

On trouve n = 4.

Résultats de GPC (figure 3)

La distribution de chaînes se fait autour de 550/600 Å.
Les résultats de calculs sont :

$\overline{A}_n = 194$ Å

$\overline{A}_w = 825$ Å

$A_{pic} = 550/600$ Å

$k = 4,27$

Conclusion

Le copolymère dont le séquencement est identique à CO_{50} a néanmoins une longueur plus importante ; il semble que la structure réponde à la formule :

$$HO - P.\ Ester\ (-Hycar - P.\ Ester)_4 - OH$$

On a donc augmenté sensiblement la longueur moyenne des segments.

Il faut aussi noter que le coefficient de polydispersité est de 4,27 pour CO_{200} au lieu de 3,1 pour CO_{50}.

REMARKS

Figure 1

SCAN MODE 13 min.
SLIT N TIME CONSTANT Auto

PERKIN ELMER
PART No. 5100-4367

OPERATOR S. B.
DATE 4-12-74

REF No. P-128

SAMPLE S 1832
Co 200. Copolymère Rouen

ORIGIN Mr Seriche. (Adecis)

SOLVENT
CONCENTRATION
CELL PATH film entre cristaux KBr
REFERENCE

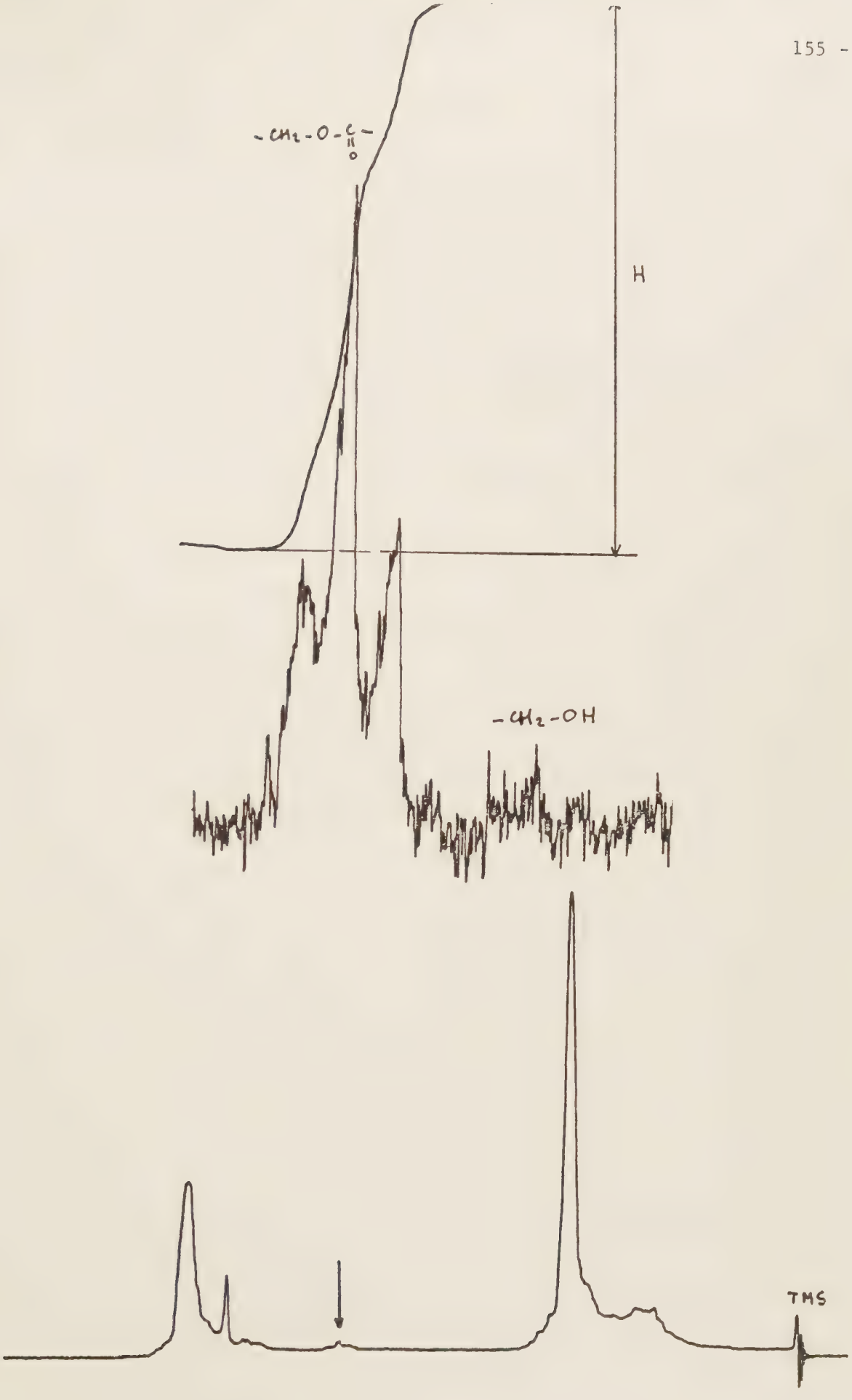


Figure 2

III.2. HYCAR-POLYSULFONE

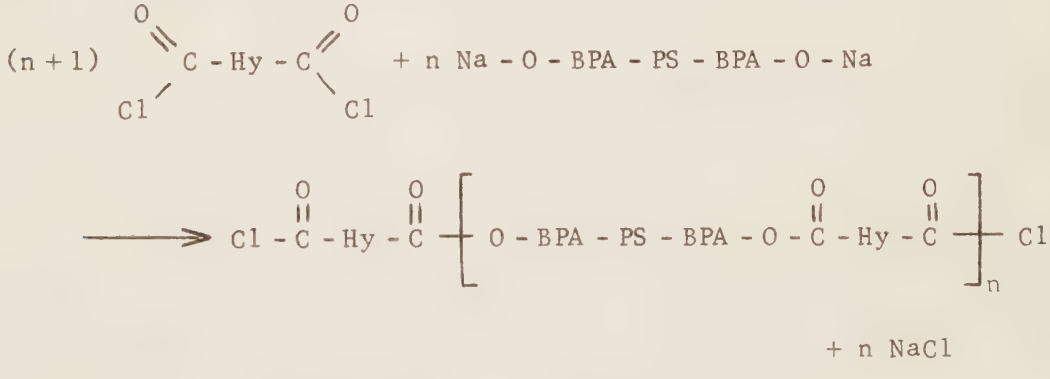
Nous avons essayé de préparer les copolycondensats hycar-polysulfones par différentes méthodes. Quel que soit le mode de préparation, les produits obtenus présentent des caractères d'insolubilité plus ou moins prononcés qui ne nous ont pas permis de les caractériser tous dans les meilleures conditions.

Nous définissons en premier lieu les différentes méthodes utilisées pour condenser les deux oligomères puis les analyses effectuées sur ces copolycondensats.

III.2.1. DIFFERENTS TYPES DE REACTION UTILISEES

III.2.1.1. Chlorure d'acide de l'hycar-polysulfone à terminaisons bisphénolate de sodium

La réaction, décrite dans la littérature (34), s'effectue suivant le schéma réactionnel suivant :



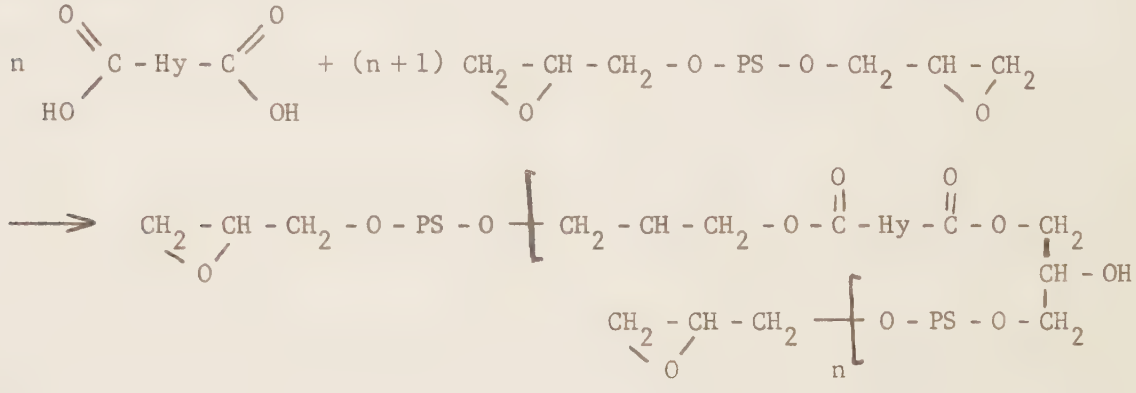
Suivant la stoechiométrie, il est possible d'obtenir des terminaisons hycar (ci-dessus) ou polysulfones.

Le sel de sodium est obtenu, comme dans la synthèse du polysulfone, par action de la soude sur le polysulfone à terminaisons bisphénol A.

Un des problèmes de cette préparation reste l'élimination du chlorure de sodium inclus dans le copolycondensat.

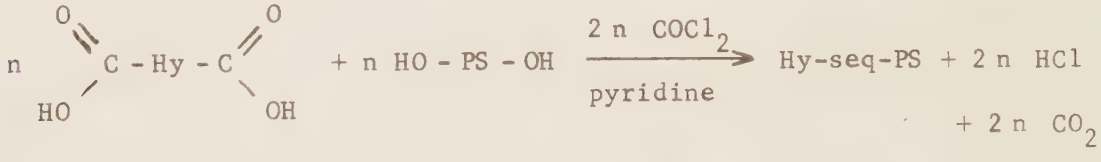
III.2.1.2. Hycar-polysulfone à terminaisons diépoxy-(DGEPS)

La réaction, utilisée habituellement pour condenser les acides sur des époxides (35), est la suivante :



III.2.1.3. Condensation hycar-polysulfone par le phosgène

Nous avons utilisé la réaction suivante, permettant, quand les deux oligomères sont en proportions stoechiométriques, de préparer des polyesters (36) (37).



Les auteurs précisent que l'on obtient des accrochages de type polyester uniquement quand les deux oligomères sont en proportions stoechiométriques et qu'en dehors de ces conditions, il y a condensation PS - PS par accrochages de type polycarbonate.

Nous avons essayé d'étudier l'influence de la stoechiométrie sur le séquençage et la longueur de chaîne des copolycondensats, c'est-à-dire la formation de groupements carbonatés hors des proportions stoechiométriques.

III.2.2. CARACTERISATION ET ETUDE DES COMPOSES

III.2.2.1. Composés hycar-DGEPS

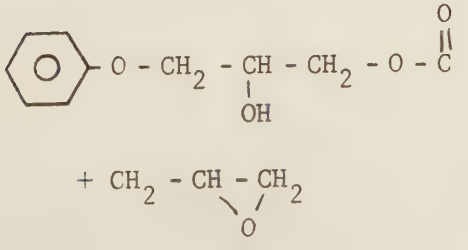
- L'analyse infrarouge (spectre 31) des composés montre la présence de pics représentatifs des deux oligomères mais également à 1730-1740 cm^{-1} le pic de vibration C = O ester. Dans certains cas, la vibration C = O acide des terminaisons vient se superposer à 1715 cm^{-1}.

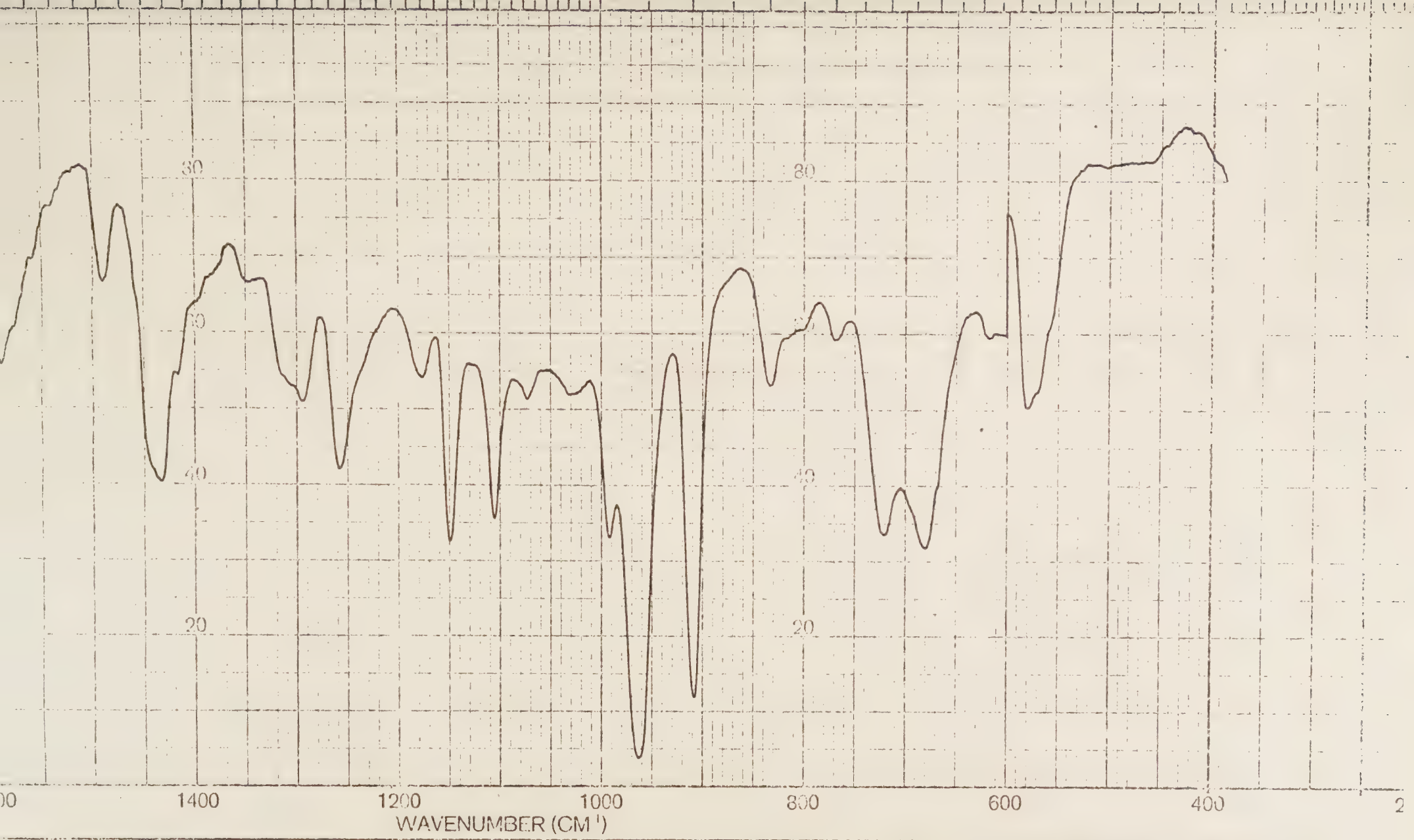
- Le chromatogramme GPC (n° 32) montre la présence d'un copolycondensat (530 Å) mais également la présence d'oligomères polysulfones (125 Å).

- L'analyse RMN (spectre 33), quand elle est possible nous permet d'effectuer des calculs qui conduisent à la masse molaire moyenne en nombre approchée.

Par exemple, dans le cas de la fabrication du copolycondensat HYPSULF (2 kg de produit) nous avons utilisé un polysulfone du type III.2.1.2. dans lequel n = 3 et l'hycar CTB 2000 x 162 utilisé tout au long de cette étude.

Dans le tableau suivant, nous donnons le nombre de protons, en considérant que le polysulfone est en excès, donc que le copolycondensat est terminé par 2 polysulfones. Nous avons appelé x le nombre de motifs hycar dans le copolycondensat.

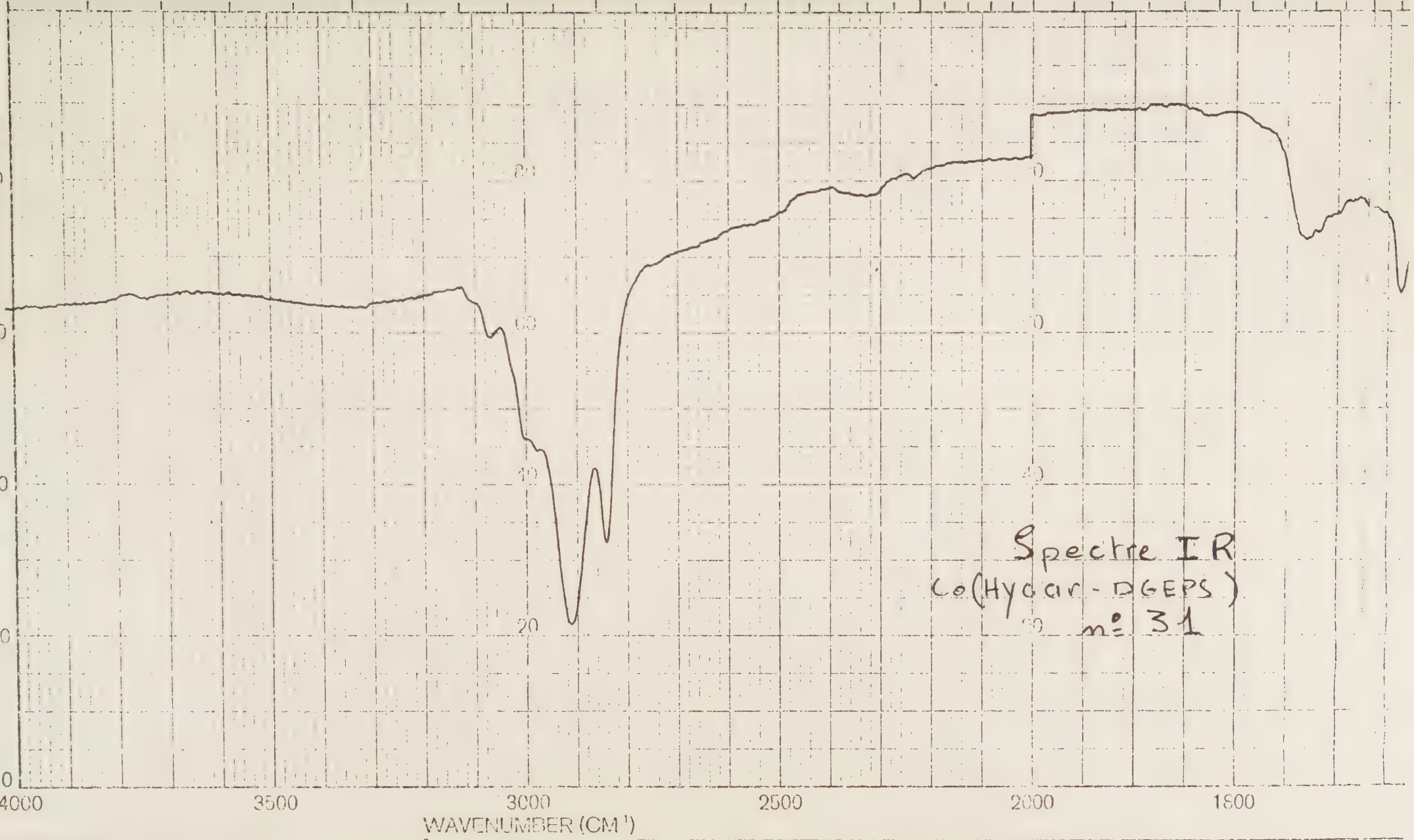
types de protons	nbre de protons	intégration en mm
benzéniques	56 (x+)	52
CH = CH	160 x	90
CH_2 de Hy + CH_3 de PS	320 x + 24(x+1)	200
	8 x + 10	12



REMARKS

SCAN MODE 13'
SLIT N TIME CONSTANT auto
PERKIN ELMER
PART No. 5100 4387

OPERATOR C C
DATE 10. 4. 75
REF No. P198



SAMPLE Polysulfone/Hycar condensé par époxy 51900
CO 203

ORIGIN Rouen

SOLVENT Par ATR.

CONCENTRATION produit sur une face

CELL PATH cristal KRS 5 de 2 mm. 45°

REFERENCE Atténuateur

n° 32 HYPSULF

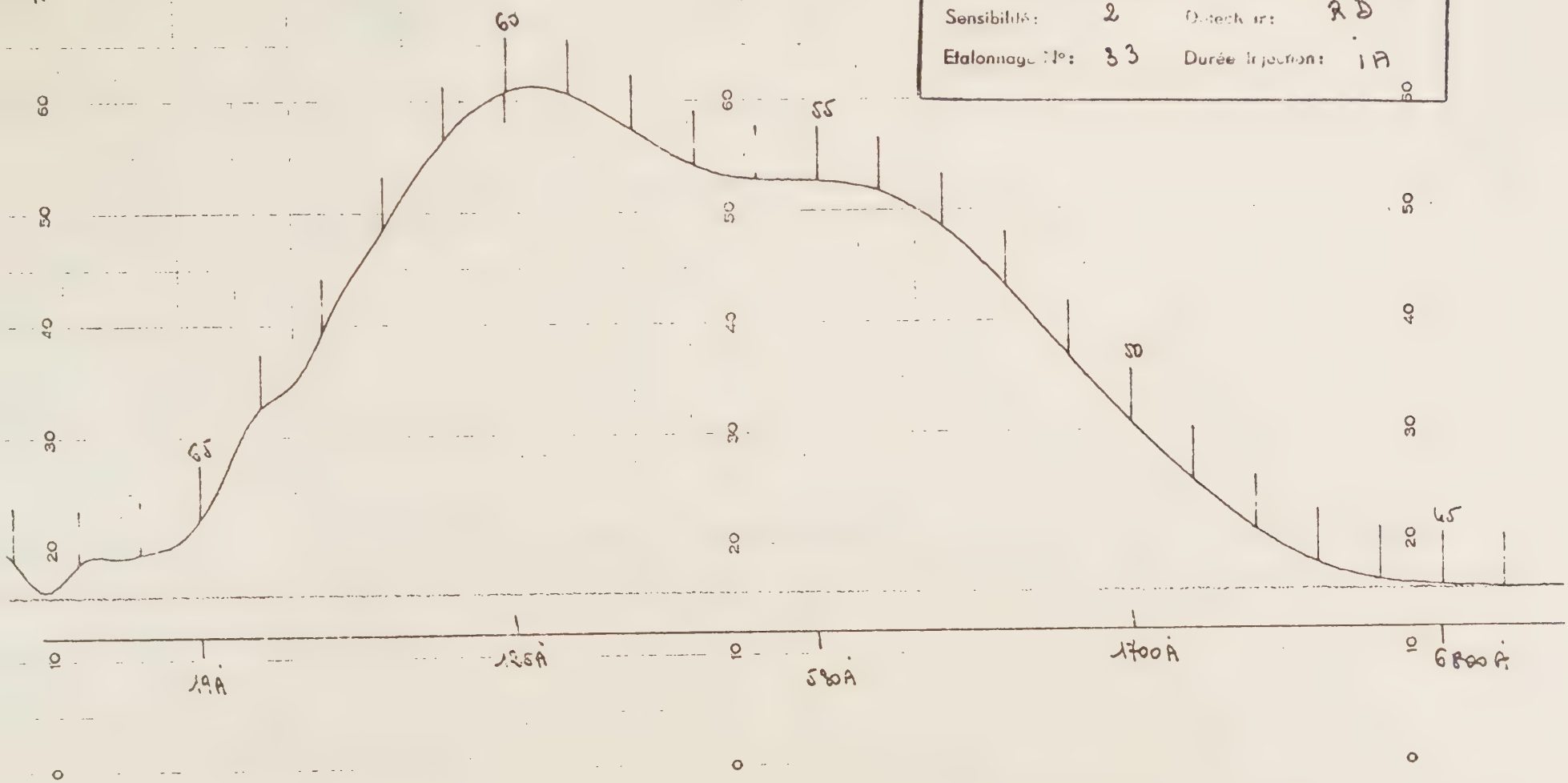
Chromatogram: 15/33 Date: 11 AVRIL 1975

Opérateur: MV Lieu: ROUEN

Colonnes: 7 Styragel HYP SULF

Sensibilité: 2 Détecteur: RD

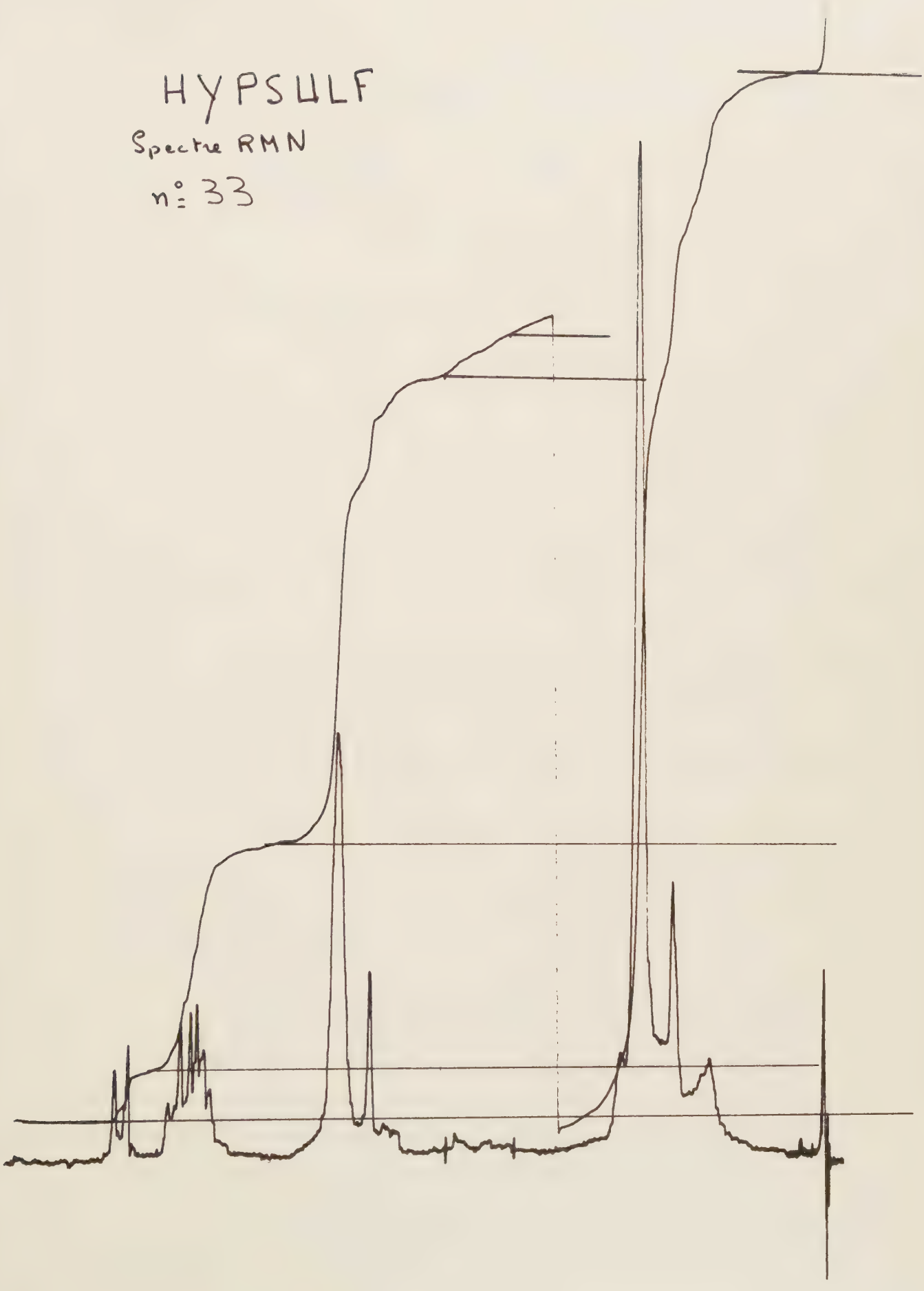
Etalonnage N°: 33 Durée Injection: 1A



HYPSULF

Spectre RMN

n° 33



Les rapports d'intégration nous permettent de déterminer x.

1) $\frac{56\,x + 56}{160\,x} = \frac{52}{90}$ $\Longrightarrow$ $x = 1{,}54$

$\Longrightarrow$ $x = 1$

ou $x = 2$

2) $\frac{320\,x + 24(x+1)}{160\,x} = \frac{200}{90}$ $x = 1{,}55$

$\Longrightarrow$ $x = 1$ ou $x = 2$

3) $\frac{8\,x + 10}{160\,x} = \frac{8}{90}$ $x = 1{,}60$

$x \approx 1$ ou $x \approx 2$

Au vu de l'analyse GPC nous devons supposer la présence d'oligomères polysulfones, donc que le nombre de motifs est minimum. Donc x = 1.

La formule du produit serait donc PS - Hy - PS avec environ un motif d'oligomère pour une macromolécule de copolycondensat.

III.2.2.2. Composés hycar-polysulfone condensés par le phosgène

Ces produits présentent des caractères d'insolubilité beaucoup plus marqués. De ce fait les spectres RMN sont très délicats à interpréter et nous n'avons pas cherché à déterminer les masses molaires moyennes en nombre par cette méthode.

L'analyse GPC pose les mêmes problèmes, les copolycondensats sont insolubles dans le THF. Nous avons cependant pu les dissoudre dans le chlorure de méthylène à chaud, après 2jours d'agitation ; nous ne pouvons définir l'influence de ce traitement sur les copolycondensats. Nous donnons cependant les résultats des mesures de viscosités intrinsèques en fonction du rapport $\frac{PS}{Hycar}$ en % (fig. 34).

Nous supposons qu'entre 0 et 100 % les copolycondensats sont du type $Hy - (PS - Hy)_n$ à terminaisons hycar et accrochages esters,

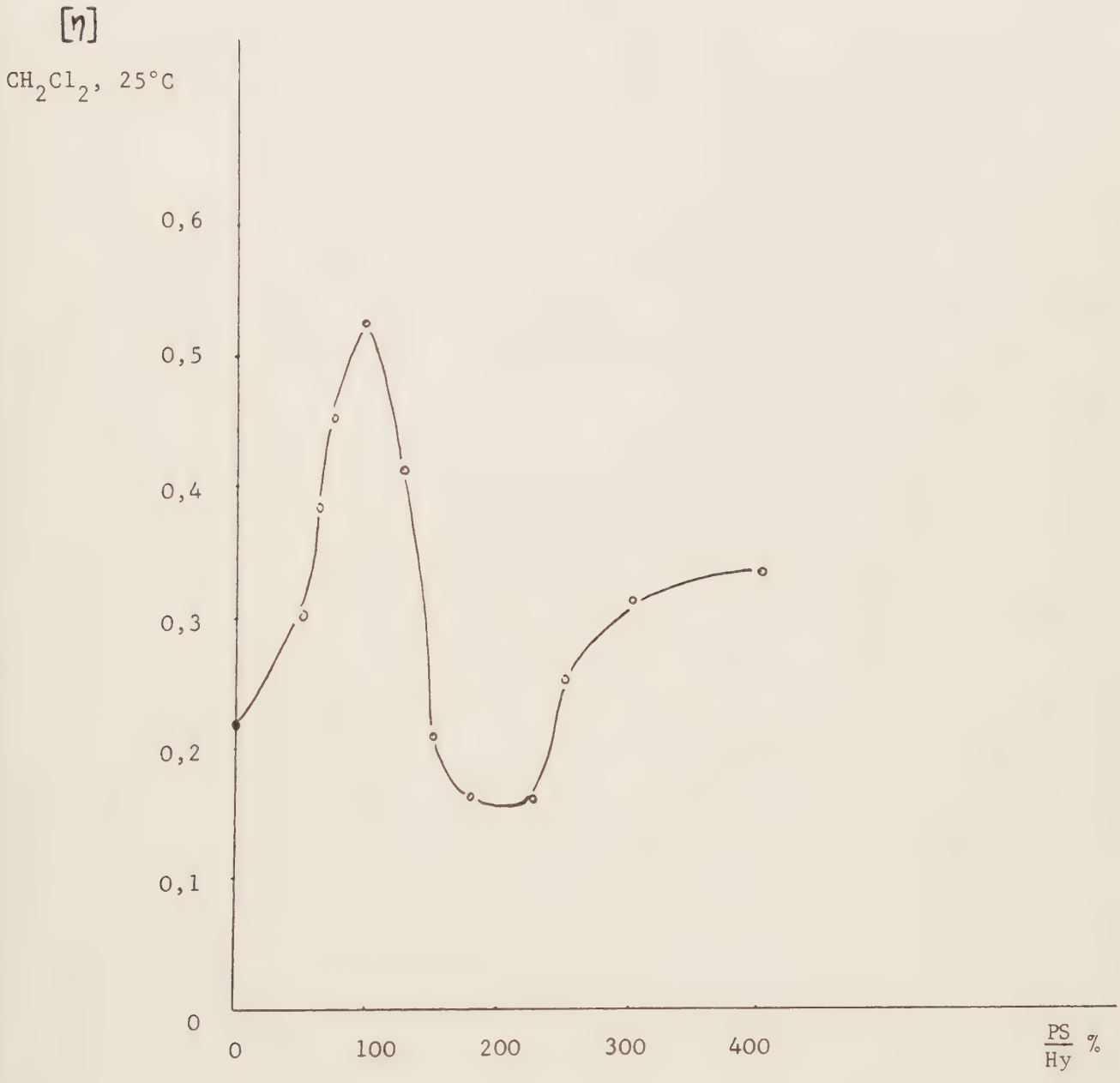


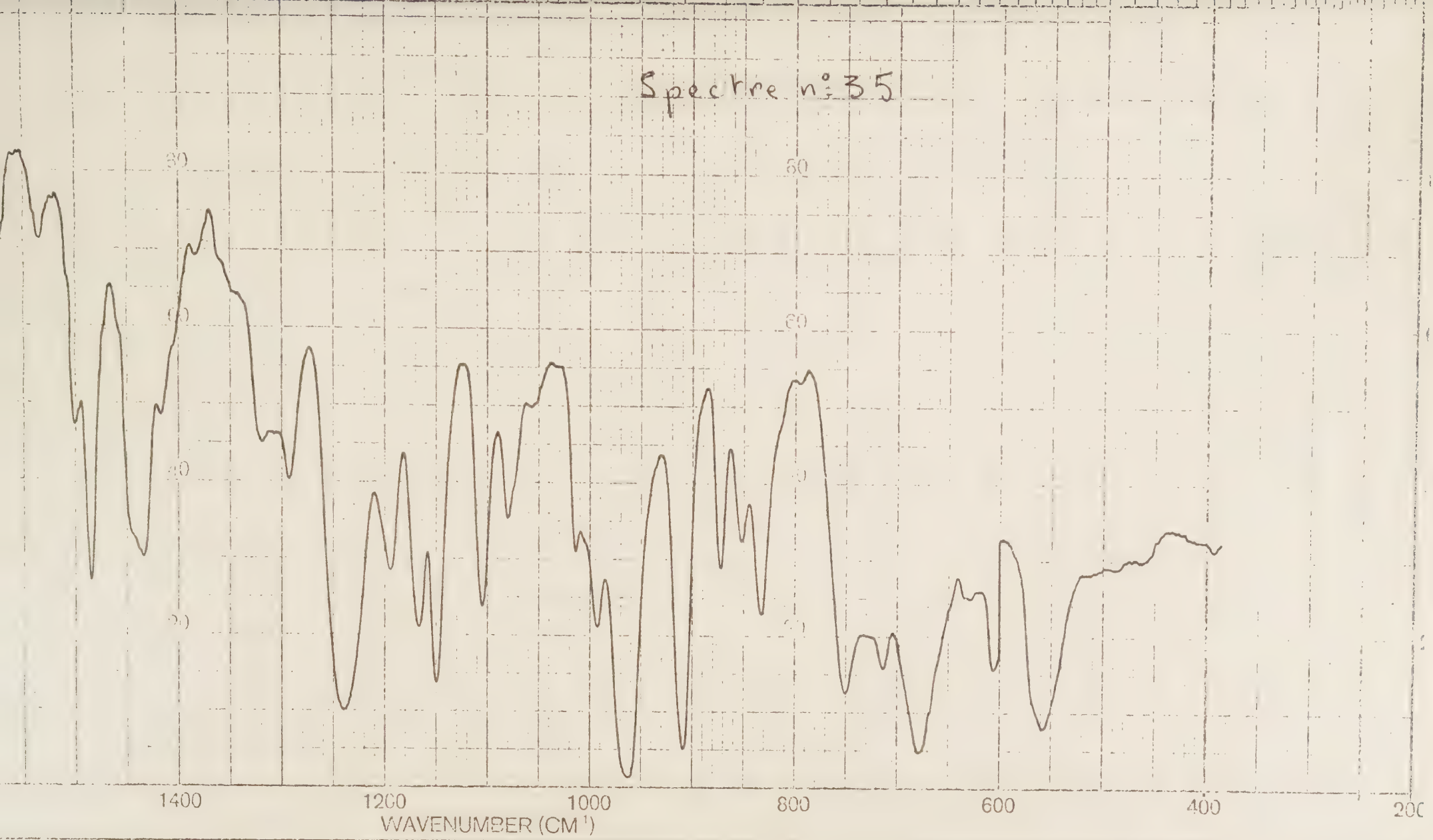
fig. 34 - Hycar-polysulfone (par $COCl_2$)
Variation de la viscosité intrinsèque
en fonction du rapport $\frac{\text{nombre de moles PS}}{\text{nombre de moles hycar}}$
exprimé en %

puisqu'entre 100 et 200 % l'influence inverse est observée, c'est-à-dire que nous préparons des copolycondensats PS - $(Hy - PS)_n$ à terminaisons polysulfones et accrochages esters.

Pour les rapports $\frac{PS}{Hy} > 200$ %, il est logique de supposer qu'il y a formation de copolycondensats du type $(PS)_m - Hy - (PS)_n - Hy - (PS)_p$, les liaisons PS - PS étant assurées par des groupements carbonates.

Sur les spectres IR de ces différents types de produits, la vibration de valence du $C{=}O$ de l'ester $C{=}O{-}Bz$ se situe à 1720 cm^{-1} (1er et 2ème type de produits, un pic unique), celle du C = O du groupement carbonate à 1780 cm^{-1} (composés du 3ème type : les deux pics sont présents : voir spectre 35).

Spectre n° 35



REMARKS produit mis à l'étuve sous vide à température 50°C une journée

SCAN MODE 13'
SLIT N TIME CONSTANT auto
PERKIN ELMER
PART No. 5100-4-007

OPERATOR C C
DATE 14-4-75
REF No. P 193

SAMPLE Copolymère Polysulfone/Hycar S1895 synthétisé par le phosgène Man 7	SOLVENT par ATR.
ORIGIN Rouen M. Adenis	CONCENTRATION produit sur une face CELL PATH cristal KRS 5 2 mm. 45° REFERENCE ATTenuateur

III.3. A N A L Y S E S M E C A N I Q U E S

Nous avons pu obtenir quelques caractéristiques mécaniques des liants fabriqués à partir de nos composés ainsi que les caractéristiques de l'hycar seul dans les mêmes conditions de réticulation. La comparaison des résultats présente un intérêt certain mais il faut garder à l'esprit que les deux composés sont différents et ne réagissent peut être pas de la même manière à la réticulation.

[Rappel : CO_{200} = Hycar - PE (600)]

		CO_{200}	Hycar
1ère composition	contrainte maximale à la traction	36,48 bars	35 bars
	allongement à la rupture	40 %	30 %
2ème composition	contrainte maximale à la traction	7,2 bars	4,1 bars
	allongement à la rupture	125 %	32 %

IV - CONCLUSION

Le travail présenté avait pour but de préparer des matériaux agrégataires. Pour cela, nous nous sommes adressés à des structures séquencées obtenues par copolycondensation d'oligomères réactifs préparés par nos soins ou à partir de produits commerciaux modifiés par des réactions que nous avons mises au point. Les matériaux ainsi obtenus doivent ensuite être réticulés mais ceci était en dehors de l'objet de ce travail et sera réalisé sur ces composés par les soins du C.E.A. Ceci explique que les propriétés mécaniques d'utilisation de ces liants n'aient pas été complètement étudiées au cours de ce travail.

En ce qui concerne les oligomères réactifs, les polybutadiènes $\omega\omega'$ dicarboxyliques ont retenu une grande partie de notre attention et nous sommes parvenus à transformer leurs extrémités acides en chlorures, sans altérer leurs propriétés ce qui a permis de les mettre aisément en réaction avec des polyesters $\omega\omega'$ dihydroxy. Pour réaliser cette condensation, nous avons dû déterminer les conditions physiques de polycondensation, étudier et minimiser une réaction parasite. Ceci a pu être fait par utilisation systématique d'un plan d'expériences.

Les propriétés physiques et la morphologie des copolycondensats obtenus ont fait l'objet d'une étude approfondie.

De la même façon, des oligomères polysulfones ont été préparés et leurs extrémités modifiées, en particulier pour que les chaînes soient terminées à leurs deux extrémités par des groupes époxy, ce qui a permis une addition de ces oligomères avec des hycars. Le fait que nous n'ayons pu connaître que très tardivement la fonctionnalité exacte de ces oligomères nous a obligé à faire certaines hypothèses sur la stoechiométrie de la réaction de polyaddition qui ne nous ont pas placé dans les conditions expérimentales les plus favorables.

A N N E X E 1

(20) (21) (22)

T E R M E S U T I L I S E S

- Facteur ou variable indépendante : paramètre susceptible de variations provoquées d'un essai à l'autre.

- Niveaux d'un facteur : différentes valeurs d'un facteur dans une série d'expériences.

- Réponse ou variable dépendante : c'est le résultat d'une expérience.

- Effet d'un facteur : variation produite dans la réponse par le changement de niveau d'un facteur.

- Effet principal, interaction : effet d'un facteur seul. Il y a interaction si l'effet d'un facteur est différent à des niveaux différents d'un autre.

- Notation : l'expérience notée AB signifie que A et B sont au niveau maximum dans l'expérience considérée. ABCD signifie que A, B, C, D sont au niveau maximum pour cette expérience.

S O M M A I R E

1) INTRODUCTION

2) NOTION DU RISQUE

3) PLAN D'EXPERIENCES

Influence des différents facteurs

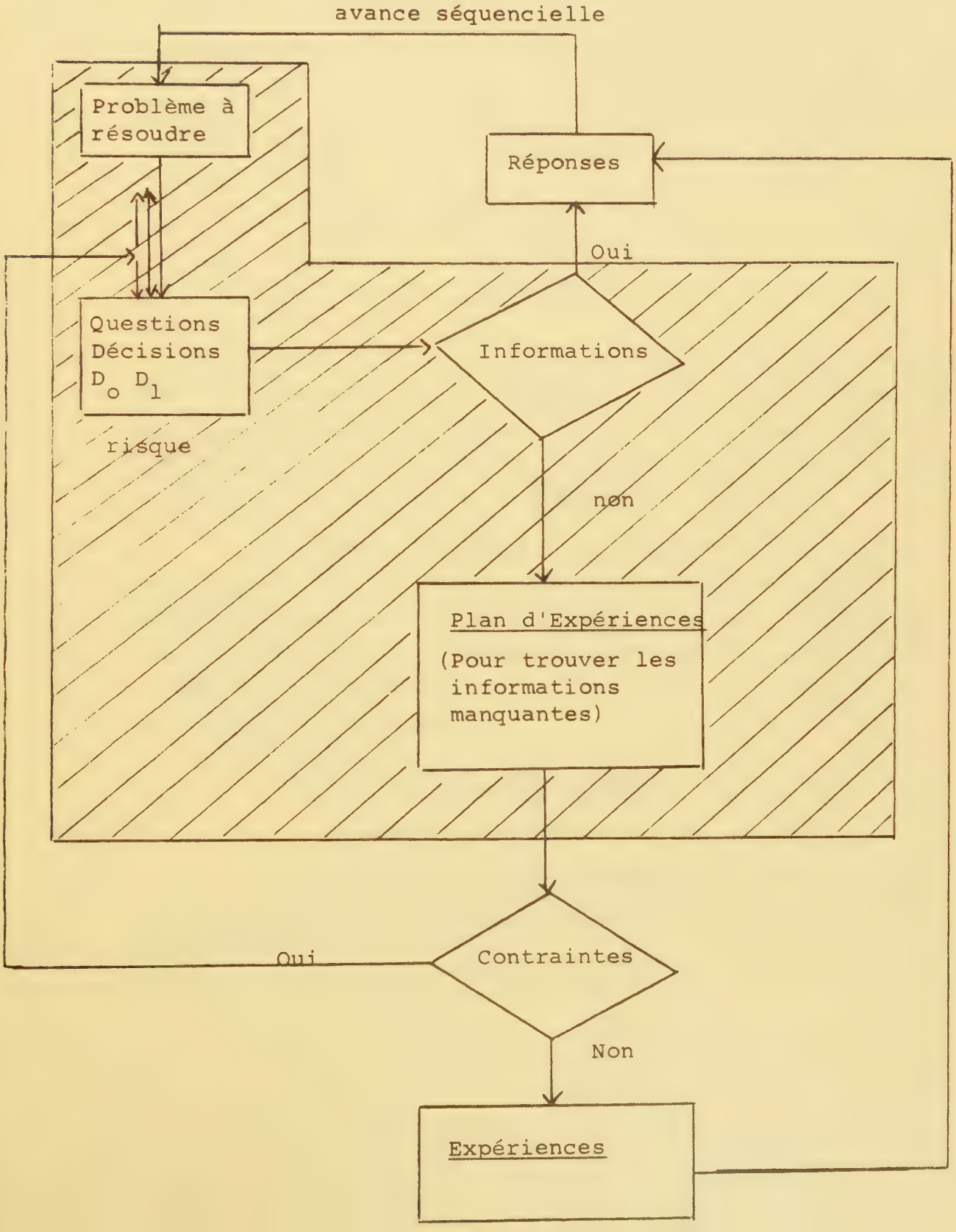
- Définitions

- Introduction

- Récapitulatif

METHODOLOGIE DE LA RECHERCHE

1) INTRODUCTION



Soit un problème P à résoudre $\Longrightarrow$ Questions $\Longrightarrow$ Informations à rechercher : si les informations sont en nombre suffisant pour répondre aux questions : le problème est résolu ; sinon on utilise le plan d'expériences. Mais : il faut savoir, avant toute chose, quelles seront les décisions que l'on prendra dans le cas où la réponse du plan d'expériences est positive (soit D_o la décision). Et dans le cas où la réponse est négative (soit D_1 la décision). Et quels seront les risques que l'on prendra dans l'un ou l'autre des cas sachant que les informations reçues sont entachées d'une certaine erreur (due à l'expérimentation).

Le problème se ramène donc à ceci :

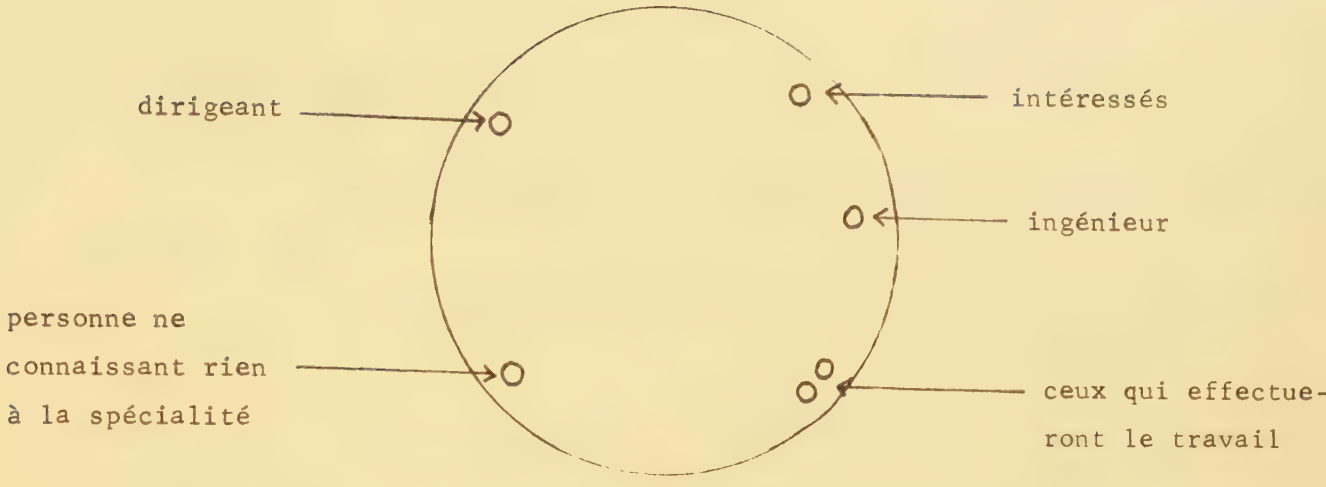
$$Q \longrightarrow \text{oui} \longrightarrow D_o$$
$$Q \searrow \text{non} \longrightarrow D_1$$

Soient r_o et r_1 les risques de prendre une mauvaise décision dans l'un et l'autre des cas (r dépend de la qualité de l'information, de la qualité du problème énoncé). Il faut envisager les risques et les décisions que l'on prend dans l'hypothèse de l'une ou l'autre des réponses. Envisager pour cela la qualité de l'information.

En général, l'ingénieur à qui l'on demande un travail ne connaît pas toutes les données économiques et financières pour résoudre le problème ; il doit donc faire un retour en arrière pour bien définir le problème, acquérir les informations manquantes et suivant le risque, savoir ce qu'il doit faire. C'est la partie la plus délicate de l'ensemble :

Problème $\rightleftharpoons$ Questions

Il faut essayer de cerner exactement le problème avec les personnes intéressées au-dessus de l'ingénieur, et sous ses ordres directs, autour d'une table ronde.



Et on traduit le problème de manière à ce qu'il émerge le mieux (donc ne pas choisir que des spécialistes qui discuteront de questions de détails sans voir l'ensemble du problème) surtout pour définir les décisions à prendre D_o et D_1. Puis quand on a les résultats du plan d'expériences, examiner les nouvelles informations reçues et faire le point : les informations répondent-elles aux questions posées ? S'il manque encore des informations, on effectue des expériences complémentaires pour apporter uniquement les informations indispensables et la qualité de ces informations en fonction des risques encourus.

Mais il est un problème souvent laissé de côté, avant l'exécution du plan d'expérience, le problème des contraintes (financières, matérielles, personnelles... = contraintes d'environnement). Si ces contraintes existent, effectuer un retour en arrière au niveau défini sur l'organigramme pour modifier le problème ou les questions. Surtout ne pas se lancer au hasard.

Pour un plan d'expériences bien fait, on doit avoir :

$$R = \frac{\text{nombre d'informations}}{\text{nombre d'expériences}}$$ le plus élevé possible.

Après les réponses on peut être amené à transformer le plan d'expériences et à recommencer un nouveau plan d'expériences, c'est ce que l'on appelle une avance séquencielle, qui amène de nouvelles informations.

2) NOTION DE RISQUE

2 risques → Informations → décision avec une relative certitude

2 risques → Informations insuffisantes (produit acceptable ou non ? aucune différence)

risque → de 1ère espèce : refuser quelque chose qui est vrai : α

risque → de 2è espèce : accepter quelque chose qui est faux : β

3) PLAN D'EXPERIENCES

Plan ⟹ Calendrier de taches

- hommes
- matériels
- produits
- coûts ...

4 voies principales

1) Influence des divers facteurs (20)

2) Détermination des conditions optimales (21) (22)
(Optimisation)

3) Recherche des modèles (21) (22)

- régression
- théorie de l'information

INFLUENCE DES DIFFERENTS FACTEURS

1) Définitions

- facteur : paramètre que l'on contrôle (variable indépendante)

- réponse : variable dépendante : résultat d'une mesure
  doit posséder 2 propriétés :
  - * validité : ce que l'on mesure doit correspondre à ce que l'on pense mesurer.
  - * précision : secondaire, elle dépend de ce que l'on veut en faire.

Facteurs : en faire l'inventaire
comment les étudier ?
} Soit p le nombre de facteurs importants

2 manières d'étudier ces p facteurs :

- de façon indépendante, mais il faut savoir qu'il est peu probable que les facteurs soient indépendants (interactions) et que le nombre d'expériences est très élevé.

  ex : 4 facteurs à 4 niveaux $\Longrightarrow$ $4^4 = 256$ exp

- de façon "dépendante", en supposant qu'il existe des interactions plan d'expériences

2) Introduction théorique

Nous étudierons les plans d'expériences à 2 niveaux.

1) 3 facteurs : 2 niveaux

$2^3 = 8$ expériences

A	B	C	AB	AC	BC	ABC	$\bar{y}$
-	-	-	+	+	+	-	+
+	-	-	-	-	+	+	+
-	+	-	-	+	-	+	+
+	+	-	+	-	-	-	+
-	-	+	+	-	-	+	+
+	-	+	-	+	-	-	+
-	+	+	-	-	+	-	+
+	+	+	+	+	+	+	+

8 combinaisons linéaires

a) Effets principaux A, B, C

b) Effets de synergisme (interactions)

- 1er ordre AB, AC, BC
- 2è ordre ABC
- moyenne générale $\bar{y}$

2) 5 facteurs à 2 niveaux ; on aura les effets :

2^5 exp = 32

a) principaux : A, B, C, D, E

b) synergisme :

- 1er ordre : AB, AC, AD, AE
  BC, BD, BE,
  CD, CE
  DE

c) synergisme :

- 2ème ordre : ABC, ABD, ABE
  ACD, ACE
  ADE
  BCD, BCE
  BDE, CDE

d) synergisme :

- 3ème ordre : ABCD, ABCE, ABDE, ACDE
  BCDE

e) synergisme 4ème ordre : ABCDE

f) moyenne générale : $\bar{y}$

On retrouve 32 exp.

Si le plan d'expériences est bien fait, on peut considérer les synergismes de 2è, 3è et 4è ordre comme non significatifs. Ce qui ramène le plan d'expériences à 16 exp.

En 32 exp. le plan à 5 facteurs et 2 niveaux n'est donc pas optimal.

3) Exemple de 4 facteurs et 2 niveaux : calcul des effets sur le plan non optimal

A	B	C	D	AB	AC	AD	BC	BD	CD	ABC	ABD	ACD	BCD	ABCD	I	V
-	-	-	-												+	y_1
+	-	-	-												+	y_2
-	+	-	-												+	y_3
+	+	-	-												+	y_4
-	-	+	-												+	y_5
+	-	+	-												+	y_6
-	+	+	-												+	y_7
+	+	+	-												+	y_8
-	-	-	+												+	y_9
+	-	-	+												+	y_{10}
-	+	-	+												+	y_{11}
+	+	-	+												+	y_{12}
-	-	+	+												+	y_{13}
+	-	+	+												+	y_{14}
-	+	+	+												+	y_{15}
+	+	+	+												+	y_{16}

On s'aperçoit que les effets sont uniques en 16 exp.

Donc on calcule l'effet de chaque facteur :

$$\text{ex : effet de A} = \frac{\sum_i A \oplus Y_i - \sum_i A \ominus Y_i}{8}$$

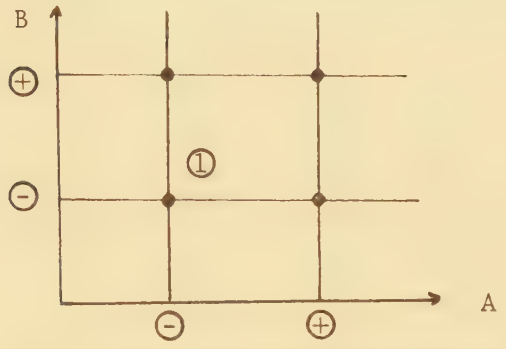
De même :

$$\text{effet AB} = \frac{\sum_i B \oplus Y_i - \sum_i AB \ominus Y_i}{8}$$

Si effet AB = 0 quel que soit A l'effet de B est le même et inversement.

Si effet AB $\neq$ 0 l'influence de B dépend de A.

Dans ce cas on trace le tableau suivant



On fait dans AB la moyenne des valeurs de y.

Quand A est au niveau ⊖
B ⊖ en même temps

On obtient le point ①

On examine les valeurs des 4 points ainsi déterminés et on peut en déduire dans quel sens il faut faire varier A et B (voir exemple pratique).

Examen du tableau :

A x I = A
A x B = AB
B x B = I etc...
BC x C = B

On définit l'"aliase" : quand 2 effets sont supposés n'avoir aucune influence l'un sur l'autre.

A chaque aliase défini, on supprime une fraction du plan d'expériences - par exemple :

D = ABC l'aliase choisi (aucune influence de D sur l'interaction secondaire ABC et inversement)

$D = ABC \Longrightarrow I = ABCD$

I = ABCD est le générateur principal (indépendant)

On définit les générateurs dépendants à partir de celui-là en le multipliant par tous les termes du tableau. On obtient alors :

A = BCD	AB = CD	le plan est réduit à 8 expériences
B = ACD	AC = BD	
C = ABD	BC = AD	
D = ABC	$\bar{y}$ = moyenne	

Les réponses obtenues sont les sommes des effets aliasés :

l_1 = effet A + effet BCD
l_2 = B + ACD
l_3 = C + ABD
l_4 = D + ABC
l_5 = effet AB + effet CD
l_6 = AC + BD
l_7 = BC + AD
l_8 = $\bar{y}$ + ABCD

} au lieu d'avoir chaque effet séparé on a des aliases

3) Récapitulatif

Si P facteurs à 2 niveaux.

On a 2^P expériences.

Soit k le nombre de générateurs indépendants choisis.

On aura 2^{p-k} expériences pour le plan réduit optimal.

⟶ k générateurs indépendants

⟶ 2^{k-1} générateurs dépendants.

On appelle plan de résolution III si

$1 = A + BC$

plan de résolution IV si

$1 = A + BCD$
$1 = AB + CD$

plan de résolution V si

$1 = A + BCDE$
$1 = AB + CDE$ etc...

On écrira :

plan 2^{p-k}_{V} c'est-à-dire

plan d'expériences à 2 niveaux concernant l'étude de p facteurs k générateurs indépendants, les aliases indépendants concernant 5 facteurs.

A N N E X E I I

P A R T I E E X P E R I M E N T A L E

A - POLYADIPATE D'HEXANE DIOL-1,6

A-1. Synthèse

Exemple de synthèse d'un polyadipate d'hexane diol-1,6 de masse 600 soit (A1 - Ac - A1 - Ac - A1).

Le mélange de 354 g d'hexane diol (3 moles) et de 292 g d'acide adipique (2 moles) est porté à 170° au moyen d'un bain d'huile. La réaction est effectuée sous agitation et on assure un débullage d'azote sec dans le mélange réactionnel. On porte la masse réactionnelle sous vide afin d'éliminer l'eau formée. Quand on a distillé environ 72 g d'eau, on coupe le vide, on arrête la chauffe et on laisse refroidir sous atmosphère d'azote sec en protégeant le milieu par des gardes au chlorure de calcium.

A-2. Dosage des extrémités

L'indice d'acide mesuré sur les polyesters à terminaisons hydroxy et exprimé en mg de KOH par gramme de produit est obtenu par dosage direct à l'aide de soude.

1 g de polyester solubilisé dans 20 cm^3 d'un mélange benzène-éthanol (1/1) est neutralisé à l'aide de soude 0,1 N en présence de phénol phtaléine.

L'indice d'hydroxy est exprimé en mg de KOH par gramme de produit. Il est obtenu par dosage en retour d'un réactif phtalo-pyridinique.

La prise d'essai pour ce dosage dépend de l'indice d'hydroxy.

Les prises d'essai recommandées sont données dans le tableau ci-dessous :

I_{OH} approché	Prise d'essai en grammes
280	1,2
190	1,8
95	3,6
56	6
28	12

Pour la prise d'essai déterminée, on ajoute 25 cm^3 d'un réactif phtalopyridinique contenant 140 g d'anhydride phtalique/l. Un essai à blanc est effectué dans les mêmes conditions. On porte à reflux pendant 1 heure et les solutions refroidies sont titrées par de la soude 0,5 N en présence de phénolphtaléine. Le virage au rose doit être stable au moins 15 secondes. La différence avec l'essai à blanc permet d'obtenir la quantité d'anhydride phtalique consommée.

B - P O L Y S U L F O N E

B-1. Synthèse de polysulfone

Porter le mélange :

bisphénol A : 565 g (2,475 moles)
chlorobenzène : 2,5 litres
DMSO : 2,5 litres

} à 100°C

Ajouter 198 g de soude dans 250 cm^3 d'eau et effectuer une distillation azéotropique (chlorobenzène - eau).

Quand la température dans le réacteur atteint 178°C, réduire la température à 145°C et ajouter 570 g de p.dichlorodiphénylsulfone (1,98 moles) dissous dans 1,5 litres de chlorobenzène à 75°C.

Elever la température à 165°C pour distiller l'eau restante (azéotrope toujours), puis baisser la température à 145°C pour distiller le chlorobenzène restant.

Refroidir à température ordinaire, et ajouter 600 cm^3 de DMSO. Neutraliser et précipiter dans une solution de 15 litres d'eau contenant 300 g d'acide oxalique dissous (1 heure).

Puis filtrer et laisser agiter 8 heures dans 2 litres d'eau contenant 8 g d'acide oxalique dissous.

Filtrer et récupérer le précipité.

N.B. - 1) Température de passage de l'azéotrope chlorobenzène-eau : 120°C.
2) Température de passage du chlorobenzène : 132°C.
3) On doit obtenir environ 1 kg de poudre blanche (quand elle est sèche) avec un rendement de 98 %.

B-2. Modification des extrémités

B-2.1. Terminaisons bisphénolate de sodium

Le principe est celui décrit dans la lère partie de la synthèse des polysulfones.

B-2.2. Terminaisons diépoxy

Un réacteur contenant 15 moles d'épichlorhydrine et 1,5 moles de polysulfone est chauffé à 120°C. On garde cette température constante et on ajoute progressivement 3 moles de soude aqueuse à 40 % pendant 3 h. 1/2. On laisse agiter 15 minutes après l'adjonction de soude et on distille l'épichlorhydrine en excès. Après dissolution du composé dans le toluène, filtration (NaCl) et plusieurs lavages du précipité de chlorure de sodium au toluène, on récupère le filtrat et on distille le toluène (170°C sous 2 mm de mercure).

C - H Y C A R - T E R M I N A I S O N S C H L O R U R E D ' A C I D E

Dissoudre une quantité m d'hycar dans du benzène sec et chauffer jusqu'à reflux du solvant sous atmosphère d'azote. Ajouter l'agent chlorurant ($SOCl_2$) en quantité molaire double, laisser réagir 1 heure à reflux et mettre le milieu réactionnel sous vide jusqu'à distillation du 1/4 du solvant.

Nous avons toujours fait réagir le chlorure d'acide immédiatement.

Quand on utilise PCl_5 dans le chlorure de méthylène, la manipulation est identique mais il faut mettre sous vide pour éliminer les gaz formés et le 1/4 du solvant.

D - C O P O L Y C O N D E N S A T S - S Y N T H E S E S

D-1. Chlorure d'acide de l'hycar sur polyester

Ajouter au chlorure d'acide de l'hycar refroidi à 0°C sans agitation le polyadipate et la quantité stoechiométrique de triéthylamine sèche dissous dans du benzène. Réchauffer le milieu réactionnel à la température voulue et laisser réagir pendant le temps désiré (voir plan d'expériences). Mettre sous vide pendant 10 minutes. Filtrer sur fritté n°4 et évaporer le benzène.

D-2. Chlorure d'acide de l'hycar sur polysulfone à terminaisons bisphénolates

Ajouter le bisphénolate en solution dans le DMSO dans la solution de chlorure d'acide refroidie à 0°C sans agitation. Chauffer à reflux du benzène pendant 1 heure en agitant. Le copolycondensat précipite. Eliminer le solvant et sécher à 100° sous vide pendant 5 heures.

Nous n'avons pu éliminer le chlorure de sodium formé dans sa totalité.

D-3. Hycar-Polysulfone à terminaisons diépoxy

Ajouter l'hycar en solution dans le toluène à une solution de polysulfone modifié dans le toluène. Conduire la réaction à température ambiante pendant 24 heures et sous agitation, en présence de triéthylamine.

La température assez basse permet d'éliminer la réaction parasite hydroxy-carbonyle qui entre en compétition avec la réaction d'addition à température plus élevée.

La triéthylamine est utilisée en tant que catalyseur.

D-4. Hycar-Polysulfone par le phosgène

On dispose 25 g d'hycar et la masse de polysulfone que l'on veut faire réagir (stoechiométrie) dans le réacteur. On ajoute 50 cm^3 de pyridine sèche et on agite fortement sous atmosphère d'azote pendant 10 minutes. On peut alors faire buller le phosgène dans la solution jusqu'à arrêt complet de l'agitation (prise en masse).

On récupère le produit et après plusieurs lavages à l'eau, on le laisse 24 heures à 100°C sous vide.

Remarque : Le phosgène est un gaz toxique très dangereux. La manipulation s'effectue sous la hotte et un détecteur drägger est utilisé pour détecter les fuites.

A la sortie du réacteur, les gaz résiduels bullent dans une solution d'ammoniaque concentrée.

E - P O L Y S I L O X A N E S - M O D I F I C A T I O N

E-1. Terminaisons dichloro

Introduire goutte à goutte la quantité correspondante 30 % de diméthyldichlorosilane dans l'huile polysiloxanique à terminaisons hydroxyles. Distiller l'excès de diméthyldichlorosilane.

Conserver le produit sous atmosphère d'azote sec.

E-2. Terminaisons diméthylamines

Ajouter au produit précédent dissous dans l'éther anhydre et conservé à 0°C de la diméthylamine en excès.

Le chlorhydrate formé précipite. Filtrer et récupérer le filtrat.

Conserver au réfrigérateur sous atmosphère d'azote dans un flacon hermétiquement clos.

B I B L I O G R A P H I E

1) P. D. RITCHIE, Plasticizers, Stabilisers and Fillers. London Iliffe Books LTD 1972.

2) LB. SOKOLOV, Synthesis of Polymers by Polycondensation, Ed. S. MONSON, 1968.

3) J.M. HUET et E. MARECHAL, European Polymer Journal, Vol.10, Sept. 1974, pp 757 à 782.

4) BONART, MORBITZER et RINKE, Kolloid-Z, 1970, 240, 807.

5) A. NOSHAY, M. MATZNER and C.N. MERRIAM, J. of Polymer Science, Part A1, vol.9 (1971), 3147-3159.

6) EPPC Polyplastics - Brochure descriptive.

7) J. HASLAM et H.A. WILLIS, Identification and analysis of Plastics, D. VAN NOSTRAND. Co. INC.

8) Encyclopedie of Polymer Science, Vol.11, Interscience Publishers, pp 62 à 123.

9) Polymer Handbook, Interscience publishers, 1966, IV-36.

10) J.M. HUET, Thèse faculté des Sciences, Rouen, juin 1973 cf. (3)

11) Encyclopedie of Polymer Science, Vol.11, Interscience Publishers, pp 447 à 463.

12) Encyclopedie of Polymer Science, Vol.1, Interscience Publishers.

13) Encyclopedie of Polymer Science, Vol.1, Interscience Publishers.

14) Organic Syntheses 4-554 (33-41).

15) HANBOOK of Epoxy Resins, Ed. Mc GRAW-HILL BOOK COMPANY (1967).

16) A.D. HAMMERICH and F.G. WILLEBOORDSE.
Analytical Chemistry, Vol.45, n°9, Août 1973.

17) J.C. BONNET, Thèse Faculté des Sciences, Rouen, oct. 1971.

18) W.J. PATTERSON and N. BILOW
Journal Polymer Science, Part. A1, Vol.7, 1089-1110 (1969).

20) "La méthodologie de la recherche", Stage d'initiation, IPSOI - Marseille - Prof. Phan-Tan-Luu et col.

21) "Méthodes statistiques appliquées" Tome II
Détermination des conditions optimales
D. MATHIEU et R. PHAN-TAN-LUU - IUT Aix en Provence.

22) Design and Analysis of Industrial Experiments
Owens Davies, Ed. Oliver and Boyd, Edimbourg.

23) Polymer Reviews : Condensation polymerisation by interfacial methods
T 10, p.121.

23 AH FRAZER and JC SHIVERS
J. Am. Chem. Soc. 77/5595/1955

23 bis WE HANDFORD and JC SAUER
Org. Reactions, Vol.III Wiley N.Y. 1946, Chap III

23 ter Nov. SOONNTAG Chem. Review 52/237/1953.

24) L.J. BELAMY, Infrared spectra of complex molecules
Methuen and Co LTD, p.185-186.

25) ATLAS of Spectral Data and Physical Constants for Org. coumpounds
JG Grasselli, CRC Press.

26) BELAMY, SEARLES, TAMRES and BARROW, J. Am. Chem. Soc. 75-1607 (1953).

27) GM BURNETT, P. HEARES and C. PATON
Trans Faraday Society 58, 737 (1962).

28) W.H. STOCKMAYER, LD. MOORE, M. FIXMAN, B.N. EPSTEIN
J. Polymer Sciences 16, 517 (1955).

29) D.N. CRAMOND and J.R URWIN
European Polymer J. 5, 45 (1969).

30) D.N. CRAMOND and J.R. URWIN
European Polymer J. 5,35 (1969).

31) J.R. URWIN and M. GIROLAMO,
Makromol. Chem., 150, 179 (1971).

32) A. DONDOS, J. Polymer Sci., B9, 871 (1971).

33) F.M. NASIROV, Communication orale.

34) P.W. MORGAN, Condensation Polymers by interfacial and solution methods, Ed. Interscience Publishers, p.342-343.

35) M.S. MALINOVSKI, Epoxides and them derivatives, Ed. K. Wiener, (1965), p.185.

36) E.P. GOLBERG, US Pat. 3,030,331 (4/17/62), Assigned to General Electric Co.

37) E.P. GOLBERG, S.F. STRAUSE, H.E. MUNRO, Am. Chem. Soc. Div. Polymer Chem. Preprints, 5(1), 233, 1964.